

## **Universidade do Minho**

Bruno Miguel de Oliveira Pereira

# Proteção de Uma Bateria de Lítio em Filme Fino

Dissertação de Mestrado  
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de  
Mestre em Engenharia Eletrónica Industrial e  
Computadores

Trabalho efetuado sob a orientação do  
Professor Doutor Luís Miguel Valente Gonçalves

Outubro de 2012



Na ação está a coragem,  
Na estratégia o saber.



## AGRADECIMENTOS

Desejo agradecer ao meu orientador de mestrado Dr. Luís Gonçalves pela ajuda e incentivo ao longo de todo este trabalho.

Ao João Ribeiro e Rui Sousa pelas sugestões e auxílio todas as componentes do projeto.

Ao meu amigo José Sousa pelo auxílio prestado em toda a componente prática deste trabalho.

Aos meus amigos Ângelo Araújo, Diogo Sousa, Nuno Antunes e Rui Ribeiro pelo seu grande apoio e amizade.

A equipa de investigação do laboratório de Micro/Nanotecnologias pela sua disponibilidade, ajuda e simpatia.

A equipa de trabalho das oficinas, pelo apoio e ajuda em todo o percurso académico, Sr. Ângela Macedo, Sr. Carlos Torres e Sr. Joel Almeida.

Quero agradecer também à minha família, especialmente aos meus pais e avós, que sempre me apoiaram, incentivaram e aconselharam no sentido do caminho mais correto e prudente a percorrer.

Ao meu irmão pelo apoio ao longo de toda a vida pessoal e académica.

Finalmente à minha namorada, Andreia Andrade, que sempre me ajudou em todos os problemas e me apoiou em todas as decisões tomadas.

Pela paciência, pelo tempo despendido, pela compreensão, pela ajuda a todos os citados mais uma vez o meu muito obrigado.

Este trabalho é financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Factores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia no âmbito do projeto PTDC/EEA-ELC/114713/2009



Governo da República Portuguesa



UNIÃO EUROPEIA

Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional





## RESUMO

Hoje em dia, a evolução eletrónica aponta para a compactação e miniaturização de dispositivos. Pretende-se assim, maior número de funcionalidades no menor espaço possível. Surgem então algumas questões importantes, como o consumo e armazenamento de energia para permitir maior portabilidade e autonomia aos dispositivos. Em resposta a esta necessidade surgem as microbaterias. As microbaterias apresentam vários problemas, tais como materiais e técnicas de fabrico a utilizar.

Este trabalho surge como resposta ao problema apresentado pelo lítio, material normalmente utilizado como ânodo nas microbaterias. Quando este entra em contacto com a atmosfera, oxida formando assim óxido de lítio e nitreto de lítio, incapacitando a bateria.

É então proposta a escolha de materiais para efetuar a proteção. Para escolha de algum material, ou conjunto de materiais, para isolamento e proteção tem de ser tomados em consideração alguns aspetos. Este isolamento não só tem de ser passível de ser depositado por PVD (physical vapor deposition), no caso RF sputtering ou e-beam, mas também terá de oferecer isolamento e proteção contra o contacto com a atmosfera e vapor de água.

No seguimento de estudos elaborados anteriormente foi sugerido o teste de alguns materiais para a proteção do lítio, tais como o nitreto de silício e o parylene. Os filmes finos de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) são frequentemente utilizados em dispositivos eletrónicos baseados em silício. Este composto já foi anteriormente testado, verificando-se que existe uma reação dos iões de azoto (N) com os iões de lítio, formando assim nitreto de lítio. Assim para que este material seja utilizado é necessário algum material isolante para não permitir o contacto do azoto com o lítio.

O parylene é um polímero muito utilizado para isolamento elétrico. É um material hidrofóbico, com baixa permeabilidade a qualquer tipo de gases, apresenta uma alta resistência a corrosão e mais importante tem uma baixa corrente de fuga e uma baixa constante dielétrica. Este material apresentava-se o mais serio dos candidatos, mas não pode ser depositado pelas técnicas disponíveis.

Após encontrar um material, ou conjunto de materiais, que evitem a oxidação do lítio, a bateria estará pronta para ser utilizada na atmosfera ambiente.

**Palavras-Chave:** Baterias Recarregáveis, Proteção de Baterias, Baterias de Lítio, Baterias de Filme Fino, Oxidação do Lítio, Microfabricação.



## ABSTRACT

*Nowadays, the electronic evolution tends to compression and compactation of devices. The aim is to archive a greater number of features in the less space possible. Then some important issues appears, such as consumption and energy storage to allow greater portability and autonomy to the devices. In response to this need arise microbatteries. However, appear various problems such as the materials used and manufacturing techniques.*

*This work is a way to try to solve the problem posed by lithium, commonly used as anode material in microbatteries. When it comes into contact with the atmosphere oxidizes, thereby forming lithium oxide, disabling battery.*

*It is therefore proposed, the choice of materials for protection effect. In choosing of material or set of materials for insulation and protection, a number of aspects must be taken into consideration. This material must not only be able to be deposited by PVD (physical vapor deposition), RF sputtering or e-beam, but also have to provide insulation and protection against contact with the atmosphere and water vapor.*

*As a result of the studies conducted previously, has been suggested some materials for the protection of lithium, such as silicon nitride and parylene. Thin films of silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) are often used in electronic devices based on silicon. This compound has previously been tested, and was found that there is a reaction of nitrogen ions (N) with lithium ions, thereby forming lithium nitride. So the chosen material requires, previously, some insulating material to prevent the contact of nitrogen with lithium.*

*The parylene is a polymer widely used for electrical insulation. It is a hydrophobic material with low permeability to gases of any type, exhibiting high corrosion resistance and more importantly, has a low leakage current and a low dielectric constant. This material shown to be one the most serious candidates, but cannot be deposited by the techniques available.*

*After finding a material or group of materials that prevent the oxidation of the lithium, battery is ready to be used in the ambient atmosphere.*

**Keywords:** *Rechargeable Batteries, Battery Protection, Lithium Batteries, Thin Film Batteries, Lithium Oxidation, Microfabrication.*



# ÍNDICE

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	iii
<i>Abstract</i> .....	v
Índice.....	vii
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas .....	xiii
Índice de Gráficos.....	xv
Lista de Acrónimos .....	xvii
Lista de Símbolos.....	xix
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Motivação .....	2
1.3. Objetivos.....	2
1.4. Organização da Dissertação.....	3
2. Estado da Arte .....	5
2.1. Contextualização Histórica.....	5
2.2. Baterias de Filme Fino.....	9
2.2.1. Mercado .....	10
2.3. Proteção do Ânodo de Lítio.....	12
2.4. Proteção Geral da Bateria .....	12
3. Introdução Teórica.....	15
3.1. Baterias .....	15
3.2. Baterias em Estado Sólido.....	17
3.3. Baterias de Lítio.....	17

3.4.	Proteção do Ânodo de Lítio.....	20
3.4.1.	Conceito Camada Simples .....	20
3.4.2.	Conceito Multicamada .....	20
3.4.3.	Materiais Para Proteção do Ânodo de Lítio.....	21
3.5.	Proteção Geral da Bateria.....	22
3.5.1.	Materiais Para Proteção Geral da Bateria .....	22
4.	Deposição e Caracterização.....	25
4.1.	Técnicas de Fabrico .....	25
4.1.1.	Evaporação Térmica .....	25
4.1.2.	Evaporação por Feixe de Eletrões ( <i>E-Beam</i> ).....	27
4.1.3.	Pulverização Catódica ( <i>Sputtering</i> ) .....	28
4.2.	Técnicas de Caracterização .....	30
4.2.1.	Medições da Resistência a Quatro Pontas .....	30
5.	Deposições e Resultados Experimentais .....	33
5.1.	Preparação .....	33
5.2.	Recolha e Tratamento de Dados.....	34
5.3.	Caracterização do Lítio.....	35
5.3.1.	Caracterização do Lítio no Meio Ambiente.....	35
5.3.2.	Caracterização do Lítio em Atmosfera de Azoto.....	37
5.3.3.	Caracterização do Lítio em Atmosfera de Oxigénio.....	40
5.3.4.	Comparação Entre Testes com Diferentes Atmosferas .....	43
5.4.	Caraterização de Proteção Camada Simples .....	44
5.4.1.	Ensaio com Proteção de Titânio .....	45
5.4.2.	Ensaio com Proteção de Oxinitreto de Fosforo de Lítio.....	48
5.4.3.	Ensaio com Proteção de Fosfato de Lítio .....	51
5.4.4.	Ensaio com Proteção de Nitreto de Titânio .....	53

5.4.5.	Comparação Entre Ensaios com Proteção de Camada Simples.....	56
5.5.	Caracterização de Proteção Multicamada.....	57
5.5.1.	Ensaio com Três Filmes de Titânio .....	57
5.5.2.	Ensaio com Filmes Intercalados de Titânio e Fosfato de Lítio.....	59
5.5.3.	Comparação Entre Ensaios com Proteção multicamada.....	63
6.	Conclusões e Trabalho Futuro .....	65
6.1.	Conclusão .....	65
6.1.1.	Proteção do Lítio.....	65
6.1.2.	Proteção Geral da Bateria .....	67
6.2.	Trabalho Futuro .....	67
7.	Referências .....	69
8.	Anexos .....	73



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Esquema de uma bateria de filme fino com a proteção do lítio e a proteção geral [1], [2].	2
Figura 2-1: A pilha de Volta [3].	6
Figura 2-2: Barra cronológica sobre a evolução das baterias.	8
Figura 3-1: Diagrama de funcionamento da descarga de uma bateria.	16
Figura 3-2: Diagrama de funcionamento de carga de uma bateria.	16
Figura 3-3: Funcionamento interno de uma bateria de lítio.	18
Figura 4-1: Esquema da evaporação térmica.	26
Figura 4-2: Montagem real da evaporação térmica sem recipiente (vista de cima).	26
Figura 4-3: Recipiente da evaporação térmica (barco).	27
Figura 4-4: Esquema do <i>E-beam</i> .	27
Figura 4-5: Montagem do E-beam (vista de cima).	28
Figura 4-6: Esquema da pulverização catódica.	29
Figura 4-7: Montagem real da pulverização catódica assistido por magnetron.	29
Figura 4-8: Esquema da medição a quatro pontas.	30
Figura 5-1: Lâmina com contactos.	33
Figura 5-2: Vista aproximada dos contactos da lâmina.	33
Figura 5-3: Modo de fixação da lâmina ao porta substratos.	35
Figura 5-4: Lâmina com amostra de lítio testado em meio ambiente.	37
Figura 5-5: Lâmina com amostra de lítio testado em atmosfera controlada de azoto.	40
Figura 5-6: Lâmina com amostra de lítio testado em ambiente controlado de oxigénio.	43
Figura 5-7: Lâmina com amostra de lítio com proteção de titânio testado em meio ambiente.	48
Figura 5-8: Lâmina com amostra de lítio com proteção de oxinitreto de lítio testado em meio ambiente.	50
Figura 5-9: Lâmina com amostra de lítio com proteção de nitreto de titânio testado em meio ambiente.	55
Figura 5-10: Lâmina com amostra de lítio com proteção de multicamada de titânio testado em meio ambiente.	59



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1: Variedade de baterias usadas em carros elétricos [10].	8
Tabela 2-2: Baterias de filme fino [1].	10
Tabela 2-3: Leque de baterias em filme fino disponives na <i>Infinite Power Soluttions</i> [13] .....	10
Tabela 5-1: Dados sobre a deposição do lítio para ensaio em meio ambiente.	35
Tabela 5-2: Dados sobre a deposição do lítio para ensaio em atmosfera controlada de azoto.	38
Tabela 5-3: Dados sobre a deposição do lítio para teste em atmosfera controlada de oxigénio.	41
Tabela 5-4: Dados sobre a deposição do lítio, para teste de proteção de titânio.	45
Tabela 5-5: Dados importantes sobre a deposição do filme de titânio para ensaio do lítio com proteção de titânio em meio ambiente.	46
Tabela 5-6: Dados sobre a deposição do lítio, para teste de proteção de oxinitreto de fosforo de lítio.	48
Tabela 5-7: Dados sobre a deposição do oxinitreto de fosforo e lítio, para ensaio de proteção.	49
Tabela 5-8: Dados sobre a deposição do lítio, para teste de proteção de fosfato de lítio.	51
Tabela 5-9: Dados sobre a deposição do fosfato de lítio, para ensaio de proteção.	51
Tabela 5-10: Dados sobre a deposição do lítio, para ensaio com proteção de nitreto de titânio.	53
Tabela 5-11: Dados sobre a deposição nitreto de titânio, para ensaio de proteção.	54
Tabela 5-12: Dados sobre a deposição do lítio, para ensaio de proteção de multicamada de titânio	57
Tabela 5-13: Dados sobre a deposição dos filmes de titânio para teste de proteção de multicamada de titânio.	58
Tabela 5-14: Dados sobre a deposição do lítio, para ensaio de proteção de multicamada fosfato de lítio e de titânio.	60
Tabela 5-15: Dados sobre a deposição dos filmes de fosfato de lítio para teste de proteção de multicamada de fosfato de lítio e de titânio.	60
Tabela 5-16: Dados sobre a deposição dos filmes de titânio para teste de proteção de multicamada de fosfato de lítio e de titânio.	61

Tabela 6-1: Tabela resumo dos resultados de todos os ensaios. ....67

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 5-1: Evolução da espessura e resistividade do filme de lítio durante a deposição para ensaio em contacto com a atmosfera.....	36
Gráfico 5-2: Evolução da resistividade do filme de lítio em contacto com meio ambiente. ....	37
Gráfico 5-3: Evolução da espessura e resistividade do filme de lítio durante a deposição para a caracterização em atmosfera controlada de azoto. ....	38
Gráfico 5-4: Evolução da resistividade da amostra durante o procedimento experimental realizado em atmosfera controlada de azoto lada de azoto. ....	39
Gráfico 5-5: Evolução da resistividade da amostra testada em ambiente controlado de azoto, após o contacto com o meio ambiente. ....	40
Gráfico 5-6: Evolução da espessura e resistividade do filme de lítio durante a deposição para a caracterização em atmosfera controlada de oxigénio.....	41
Gráfico 5-7: Evolução da resistividade da amostra de lítio testada em ambiente controlado de oxigénio.....	42
Gráfico 5-8: Evolução da resistividade da amostra de lítio testada em atmosfera controlada de oxigénio, após contacto com o meio ambiente. ....	43
Gráfico 5-9: Comparação entre os três ensaios anteriores, imediatamente após o contacto com o meio ambiente. ....	44
Gráfico 5-10: Evolução da espessura do filme de lítio com proteção para teste da proteção de titânio.....	46
Gráfico 5-11: Evolução da resistividade do filme de lítio com proteção de titânio. ....	47
Gráfico 5-12: Evolução da espessura e resistividade do filme de lítio durante as deposições para teste da proteção de oxinitreto de fosforo e lítio. ....	49
Gráfico 5-13: Evolução da resistividade do filme de lítio com proteção de oxinitreto de fosfato e lítio. ....	50
Gráfico 5-14: Evolução da espessura e resistividade do filme de lítio. Evolução da espessura do filme de fosfato de lítio.....	52
Gráfico 5-15: Evolução da resistividade do filme de lítio com proteção de fosfato de lítio em contacto com o meio ambiente.....	53
Gráfico 5-16: Evolução da espessura e resistividade do filme de lítio. Evolução da espessura do filme de nitreto de titânio.....	54

Gráfico 5-17: Evolução da resistividade do filme de lítio com proteção de nitreto de titânio em contacto com o meio ambiente. ....	55
Gráfico 5-18: Comparação entre os testes de proteção com camada simples. ....	56
Gráfico 5-19: Evolução da espessura e resistividade do filme de lítio. Evolução da espessura dos filmes de titânio.....	58
Gráfico 5-20: Evolução da resistividade do filme de lítio com proteção de multicamada de titânio após contacto com meio ambiente. ....	59
Gráfico 5-21: Evolução da espessura e resistividade do filme de lítio. Evolução da espessura dos filmes de fosfato de lítio e dos filmes de titânio. ....	61
Gráfico 5-22: Evolução da resistividade do filme de lítio com proteção de multicamada de fosfato de lítio e titânio após contacto com meio ambiente.....	62
Gráfico 5-23: Comparação entre os testes de proteção com multicamada. ....	63

## LISTA DE ACRÓNIMOS

<i>PVD</i>	<i>Physical Vapour Deposition</i>
<i>CVD</i>	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
<i>ORNL</i>	<i>Oak Ridge National Laboratory</i>
Pellet	Pequena partícula tipicamente criada através da compressão de um material original.



## LISTA DE SÍMBOLOS

### Múltiplos e Submúltiplos

Símbolo	Leitura	Valor
Å	Angström	$10^{-10}$
n	Nano	$10^{-9}$
μ	Micro	$10^{-6}$
m	Míli	$10^{-3}$
k	Kilo	$10^3$
M	Mega	$10^6$
G	Giga	$10^9$

### Unidades

Símbolo	Leitura	Grandeza
Ω	Ohm	resistência
m	metro	comprimento
g	grama	massa
W	watt	potência
a.m.u	atomic mass unit (unidades de massa atômica)	massa atômica



# 1. INTRODUÇÃO

A introdução deste documento visa enquadrar o mesmo no panorama atual de investigação, fazendo uma breve referência às ideias que o fomentaram, bem como os objetivos definidos. Finalmente será efetuada uma simples explicação sobre a organização geral desta dissertação.

Todos os símbolos químicos utilizados neste documento podem ser consultados na tabela periódica que se encontra em anexo (Anexo A).

Este projeto também deu origem a duas publicações que se encontram no Anexo D.

## 1.1. ENQUADRAMENTO

O princípio da unidade curricular Dissertação consiste na concretização de um projeto individual de investigação com o objetivo de desenvolver as capacidades de inovação e decisão, bem como o poder crítico e criativo do autor.

Esta proposta de Dissertação insere-se num projeto maior que tem como finalidade a construção de uma bateria de filme fino em estado sólido. Em particular, este projeto, visa a proteção do ânodo constituído por lítio e a proteção geral da bateria. A solução procurada terá de efetuar a proteção do ânodo contra a oxidação aquando o seu contacto com a atmosfera e também terá de proteger a totalidade da bateria contra ameaças externas (choque e humidade). Neste projeto pretende-se realizar uma investigação sobre os materiais que efetuam a proteção desejada, e sejam passíveis de ser depositados através de técnicas de *PVD*. A evaporação térmica é usada para depositar o lítio, ficando assim inutilizada, pois a câmara não pode ser aberta sem que a bateria esteja protegida, correndo o risco de oxidar e impossibilitar o seu aproveitamento.

Assim sendo, este processo culmina com a apresentação de um documento escrito (Dissertação), onde consta todo o trabalho desenvolvido.

## 1.2. MOTIVAÇÃO

Hoje em dia assiste-se a uma necessidade e a uma tendência para o uso de dispositivos eletrónicos. Na mesma linha de ideias, surge a necessidade de torná-los portáteis, autónomos, bem como possibilitar a sua alimentação através de energia recolhida diretamente do meio envolvente, recorrendo assim a energias renováveis. Deste modo, as baterias surgem como um elemento fundamental na constituição destes dispositivos, pois permitem o armazenamento de energia que posteriormente efetuará a alimentação destes. Atualmente, no panorama geral, as baterias de lítio surgem como a melhor solução para este tipo de problema, motivando assim a criação de baterias de filme fino para incorporar em micro-dispositivos..

É importante salientar ainda, que toda a tecnologia se encontra em constante otimização, de modo a colmatar falhas existentes na mesma. Estes problemas serão investigados no sentido de encontrar possíveis soluções para resolver, ou pelo menos minimizar os efeitos provocados.

## 1.3. OBJETIVOS

Esta Dissertação tem como objetivo principal o estudo de um material que permita que uma bateria de lítio em filme fino possa ser utilizada em meio ambiente. A constituição de uma bateria pode ser dividida em três partes: cátodo, eletrólito e ânodo, sendo que o tema desta Dissertação assenta na proteção destes materiais. Na figura 1-1 encontra-se o esquema da bateria de lítio em filme fino projetada e estudada em trabalhos anteriores [1], [2], sendo também possível observar as diferentes proteções que vão ser estudadas durante este projeto.

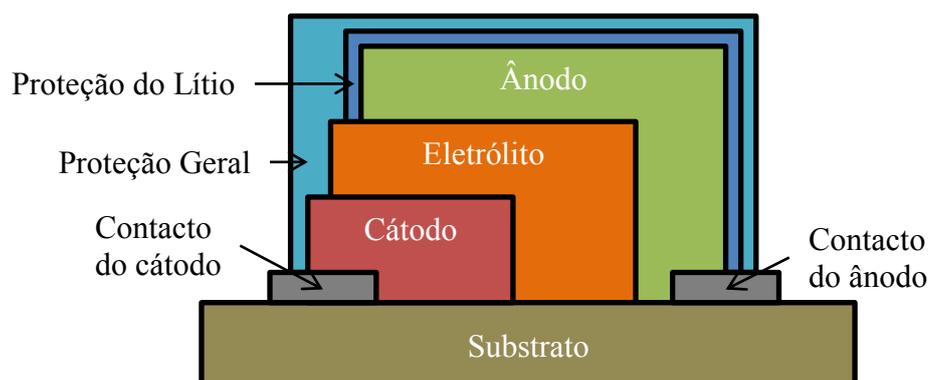


Figura 1-1: Esquema de uma bateria de filme fino com a proteção do lítio e a proteção geral [1], [2].

Ao longo do período estipulado para o desenvolvimento deste projeto, foram estudados alguns materiais sugeridos por investigações anteriores, bem como novos materiais para o mesmo efeito. Este trabalho não pode ser realizado sem que seja efetuada a caracterização do ânodo de lítio, sem proteção dentro e fora da câmara, assim como a caracterização depois da deposição dos materiais candidatos à implementação final. O estudo de baterias de filme fino em estado sólido surge assim como base para este projeto.

## **1.4. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO**

Este capítulo (Introdução) permite ao leitor ter uma ideia da estrutura geral do projeto e as áreas científicas que abrange. Também nele estão presentes os objetivos e as ideias que motivaram a realização deste trabalho.

O segundo capítulo (Estado da Arte) mostra toda a evolução histórica das baterias até ao aparecimento das baterias em filme fino, particularizando o ânodo e a sua proteção.

O terceiro capítulo (Introdução Teórica) abarca todos os aspetos teóricos que suportam todo o projeto, desde o funcionamento das baterias até ao comportamento do lítio numa bateria e respetiva necessidade de proteção.

No quarto capítulo (Deposição e Caracterização) estão explicadas todas as técnicas de deposição e caracterização utilizadas nos procedimentos práticos realizados ao longo deste projeto.

No quinto capítulo (Deposições e Resultados Experimentais) são apresentados e analisados os resultados de todas as práticas experimentais realizadas no decorrer deste projeto.

No sexto capítulo (Conclusões) são elaboradas reflexões conclusivas sobre o trabalho efetuado nas várias vertentes. Também contém propostas para continuidade de exploração deste tema bem como aspetos a ter em conta nos testes práticos vindouros.

O sétimo capítulo (Referências) resume toda a bibliografia e referências utilizadas no estudo e pesquisa necessária para elaborar este projeto.



## 2. ESTADO DA ARTE

Este capítulo contém toda a evolução da tecnologia das baterias. Assim, seguidamente é efetuada uma contextualização histórica acerca das baterias desde a sua origem, até à atualidade. É abordada, particularmente, a evolução das baterias de filme fino, bem como a sua disponibilidade para o consumidor. Também é analisado o percurso evolutivo do ânodo das baterias, bem como a referida proteção da bateria. Através dos trabalhos anteriores é possível concluir que a proteção teria de ser dividida em proteção do lítio e proteção geral da bateria [1], [2]. Na primeira, tendo por objetivo proteger o lítio das reações químicas com a atmosfera e com o vapor de água. Para depois a segunda proteção reforçar a primeira e tornar a bateria mais robusta em termos físicos.

### 2.1. CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA

Acredita-se que a primeira bateria surgiu no seio da civilização persa, no primeiro século antes de cristo [3]. A bateria foi encontrada, durante uma escavação arqueológica, numa embarcação numa zona perto de Bagdad, ficando então conhecida como “*Baghdad Battery*” [3].

No final do século XVIII, mais precisamente no final de 1799, depois de sete anos de desenvolvimento, surge pelas mãos de Alessandro Volta, a “pilha” (Figura 2-1) [3]. Este acontecimento foi reportado à *Royal Society of London* em 1800 [3], [4]. A referida descoberta vem no seguimento da investigação de Luigi Galvani, que em 1791, afirmava que os organismos vivos podiam gerar eletricidade. Contudo, Volta provou que podia ser produzida eletricidade a partir de uma sequência alternada de metais separados por um pano embebido numa solução de cloreto de sódio. Este acontecimento revolucionou a ciência eletroquímica, levando-a a uma rápida evolução [3], [4].



**Figura 2-1: A pilha de Volta [3].**

Três anos depois, em 1802, Dr. William Cruickshank concebeu uma bateria elétrica apropriada para a produção em massa [4]. Esta bateria era composta por folhas de cobre e folhas de zinco do mesmo tamanho soldadas nas extremidades. Estas eram inseridas numa caixa retangular de madeira selada com cimento e preenchida com salmoura, “água saturada de sal” [4].

Mais tarde, em 1836, John Frederick Daniell, um químico inglês, na continuação da pesquisa de baterias eletroquímicas, desenvolveu uma bateria composta por dois elétrodos líquidos (sulfato de cobre e sulfato de zinco), que viria a substituir a “pilha” de Volta. Esta “pilha” era mais segura, menos corrosiva e produzia uma corrente mais estável, ficando conhecida como “*Daniell’s Cell*” [4].

Em 1839, William Robert Grove desenvolveu um novo tipo de bateria que utiliza elétrodos de zinco e de platina expostos a dois ácidos e separados por um recipiente cerâmico poroso [3], [5].

A primeira bateria recarregável surge em 1859, inventada por um médico francês de nome Gaston Planté [3], [4]. O seu primeiro modelo continha um módulo constituído por duas folhas de chumbo, separadas por tiras de borracha, enroladas em espirale imersas numa solução de ácido sulfúrico. Um ano depois, apresentou uma bateria constituída por nove dos módulos descritos acima, inseridos numa caixa de proteção com os terminais ligados em paralelo, capaz de fornecer maior corrente. Este modelo é atualmente denominado como baterias de “chumbo-ácido” [3], [4].

Em 1866, Georges Leclanché, engenheiro francês, implementou a bateria de carbono-zinco [3]. De acordo com *History of lithium batteries* [3], “ a bateria original foi montada num pote poroso. O elétrodo positivo consiste de dióxido de manganês com

carbono misturado, o eletrodo negativo era uma haste de zinco e o eletrólito era uma solução de cloreto de amônio. Esta bateria ficou conhecida como *Leclanche's wet cell* e foi muito usada nos sistemas de telégrafos [3].

Durante a evolução desta bateria surge, em 1887, a “*drycell*”, a bateria seca, tendo como inventor Carl Gassener. Esta bateria inovou no sentido de não ter como eletrólito um líquido livre [3], [4].

Em 1899, o sueco Waldmar Jungner inventou a bateria de níquel-cádmio, sendo o níquel para o eletrodo positivo e o cádmio o eletrodo negativo. Nesta altura, devido aos custos dos materiais usados e, com a variedade de baterias existentes, as aplicações destas baterias eram escassas [4].

Posteriormente, em 1901, Thomas Alva Edison desenvolveu um projeto alternativo, substituindo o cádmio por ferro [6]. O projeto era direcionado para a indústria automóvel. A novidade era a presença de hidróxido de potássio que reagia com o ferro da bateria e com o níquel dos eletrodos de modo a criar uma bateria mais forte, confiável e recarregável. Esta bateria não teve muito sucesso, uma vez que alguns testes na indústria revelaram que era bastante falível, e não permitia ultrapassar a performance da bateria de chumbo-ácido, apesar da sua leveza [6].

Regressando às baterias de níquel-cádmio, em 1932 na Alemanha, Sabine Schlechtand e Hartmut Ackermann melhoraram os eletrodos, aumentando a área de contacto e diminuindo a impedância, diminuindo assim a corrente de carga destas baterias [4]. Em 1947, o francês, Neumann lançou o potencial destas baterias, ao conseguir selar as mesmas, recombinando os gases provenientes das reações internas da bateria, ao invés destes serem lançados na atmosfera [4].

Em 1959, um químico americano de nome Lew Urry, que trabalhava na empresa *Energizer*, desenvolveu a primeira bateria alcalina [3]. Esta era constituída por um eletrodo positivo composto por dióxido de manganês e, um eletrodo negativo composto por zinco e um eletrólito alcalino. Posteriormente foi lançada no mercado pela empresa e mostrou-se crucial para o desenvolvimento de telemóveis, máquinas de filmar, máquinas fotográficas, computadores portáteis e outros dispositivos dependentes da bateria [3], [7–9].

Finalmente, em 1960 e, seguindo a tendência iniciada pela bateria alcalina, o aparecimento de dispositivos portáteis influenciou a pesquisa nesta área de modo a otimizar este dispositivo. Após dez anos de investigação, em 1970 foram provadas, pela

primeira vez, as vantagens do uso do lítio em baterias [3], [8]. Estas vantagens foram demonstradas em 1972, com a montagem de pilhas não recarregáveis que apresentavam uma alta capacidade. Estas vieram a ter como destino, relógios, calculadoras e dispositivos médicos [3], [8]. A partir deste acontecimento vários estudos e vários projetos foram surgindo e, mas sem avanços significativos.

Em 1991 surgem as baterias Li-ion [3], [7], [8]. Estas baterias continham uma tecnologia descoberta por John B. Goodenough, em 1980, apresentando boa densidade de energia, grande vida útil e pouca perda de carga quando não está em uso [3], [7], [8]. Seguidamente, em 1996 surgiram as baterias de lítio polímero, que possuíam maior densidade que as anteriores [3], [8]. Em 2009 surgem as baterias de lítio em estado sólido [7].

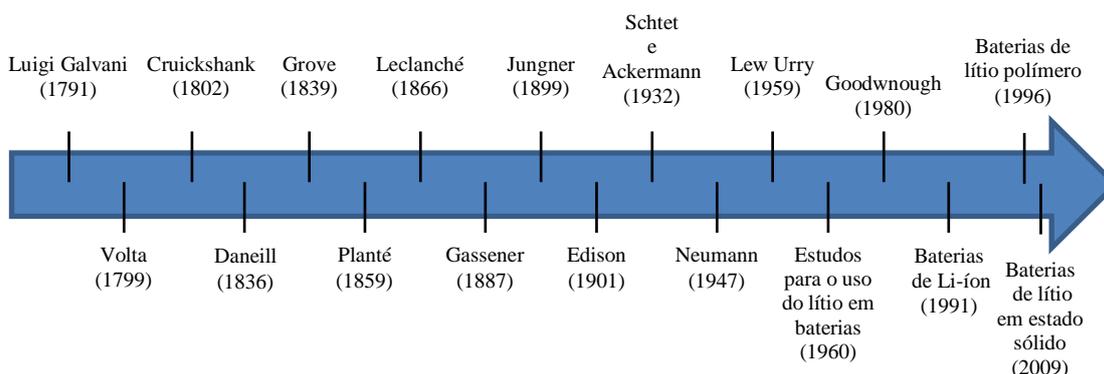


Figura 2-2: Barra cronológica sobre a evolução das baterias.

Na tabela 2-1 é apresentado um exemplo de baterias usadas na indústria automóvel, mais precisamente nos carros elétricos [10]. Esta tabela ilustra a variedade do uso do lítio nas baterias numa indústria tão exigente.

Tabela 2-1: Variedade de baterias usadas em carros elétricos [10].

	Ácido-Cumbo	Ni-Cd (Níquel-Cádmio)	Ni-MH (Níquel Metal Hidreto)	Li-Ion (Íões de Lítio)	LiPo (Lítio Polímero)	LiFePO4 (Fosfato de Lítio)
<b>Custo Inicial</b>	Baixo	Médio	Médio	Médio	Alto	Médio/Alto
<b>Custo do Tempo de Vida</b>	Alto	Médio	Médio	Baixo	Muito Baixo	Mais Baixo
<b>Segurança</b>	Bom	Bom	Bom	Bom	Muito Bom	Excelente
<b>Impacto Ambiental</b>	Alto	Alto	Médio/Alto	Médio/Baixo	Baixo	Muito Baixo
<b>Ciclo de Vida</b>	200	250	400-500	400-600	>1000	>2000
<b>Densidade Energética (Wh/kg)</b>	35	41	80	120	160-180	120

<b>Densidade de Energia Volumétrica(Wh/l)</b>	80	120	200	280	>320	270
<b>Auto Descarga (%/mês)</b>	<3	<10	<20	<5	<5	<5
<b>Efeito Memória</b>	Não	Sim	Raramente	Não	Não	Não
<b>Peso</b>	Pesado	Leve	Leve	Mais Leve	Mais Leve	Muito Leve
<b>Tempo de Carga</b>	Longo	Moderado	Moderado	Rápido	Rápido	Mais Rápido

## 2.2. BATERIAS DE FILME FINO

Na atualidade, as baterias são alvo de investigação com intuito de otimizar todos as suas características, bem como reduzir o seu custo e tamanho. Com o avanço da microtecnologia e o recurso constante a microdispositivos surgiu também a necessidade de incorporar baterias nesses mesmos microdispositivos, originando assim as baterias de filme fino. As baterias de filme fino são constituídas por camadas de materiais que vão sendo depositadas de modo a formar a bateria final. Esta deposição é feita num substrato de apoio, normalmente silício [11].

Esta tecnologia surgiu no Japão, quando a empresa *Hitachi* anunciou a primeira bateria de filme fino em 1982 [12]. A bateria era composta pelo cátodo de sulfeto de titânio ( $TiS_2$ ) depositado por vapor químico (*CVD – Chemical vapour deposition*), o eletrólito era constituído por  $Li_{3,6}Si_{10,6}P_{0,4}O_4$  depositado através de pulverização catódica por radio frequência, *RF sputtering*, e o ânodo era composto por lítio depositado através de evaporação térmica. Foi ainda testada uma combinação diferente com um cátodo composto por  $WO_3V_2O_5$  depositado por *sputtering* num plasma de  $H_2$ -Ar [12].

No seguimento da ideia implementada pela *Bellcore* em baterias convencionais, um laboratório americano com apoio governamental (*ORNL – Oak Ridge National Laboratory*), dedicou-se ao estudo do oxinitreto de fósforo e lítio ( $LiPON$ ), como eletrólito para baterias de lítio em filme fino. Este composto é depositado por *RF Magnetron Spputering* em atmosfera de azoto utilizando alvos de cerâmica de fosfato de lítio ( $Li_3PO_4$ ). Apesar de ter uma condutividade iónica reduzida, comparativamente a eletrólitos líquidos, este material mostra-se estável até 5,5 V relativamente a elétrodos negativos de  $Li/Li^+$ . Apresenta igualmente, resistência elétrica na ordem dos  $10^{14} \Omega$ . O oxinitreto de fosforo de lítio ( $LiPON$ ) é agora o eletrólito padrão no que toca a baterias de

filme fino [11]. Trinta anos depois, dispomos de um vasto conjunto de baterias de filme fino como podemos verificar na tabela 2-2.

Tabela 2-2: Baterias de filme fino [1].

Cátodo	Eletrólito	Ânodo	Tensão (V)	Corrente ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Capacidade
TiS <sub>2</sub>	Li <sub>3,6</sub> Si <sub>0,6</sub> P <sub>0,4</sub> O <sub>4</sub>	Li	2,5	16	45-150 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
TiSXOY	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Li <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li	2,6	1-60	40-15 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LIPON	LiV <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,5-3,6	10	6 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	LIPON	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,5-1	>2	18 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	LiBP-LIPON	Li	3,5-4,5	70	10 0mAh/g
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>6,1</sub> V <sub>0,61</sub> Si <sub>0,39</sub> O <sub>5,36</sub>	Li	3,5-5	10	33,3 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	LIPON	Li	4,5-2,5	2-40	11-81 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
LiCoO <sub>2</sub>	LIPON	Cu	4,2-3,5	1-5	130 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
LiCoO <sub>2</sub>	LIPON	Li	4,2-2,0	50-400	35 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	LIPON	Li	4-5,3	10	10-30 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LIPON	Li	1,5-3	1-40	10-20 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
LiCoO <sub>2</sub>	LIPON	SiSnON	2,7-4,2	~5000	340-450 mAh/g
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	LIPON	Li	4,3-3,7	~800	45 $\mu\text{Ah}/(\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m})$
LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>6,1</sub> V <sub>0,61</sub> Si <sub>0,39</sub> O <sub>5,36</sub>	SnO	2,7-1,5	10-200	10 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$

## 2.2.1. MERCADO

Várias entidades usam tecnologia de filme fino para o fabrico de baterias, a *FrontEdge*, a *Exellatron*, o *ORNL* e a *Planar*. A *Infinite Power Solutions* é outro exemplo do uso desta tecnologia e é líder mundial no fabrico de baterias recarregáveis em filme fino em estado sólido [13]. Esta entidade oferece-nos sete modelos diferentes de baterias de filme fino, como podemos observar na tabela 2-3.

Tabela 2-3: Leque de baterias em filme fino disponives na *Infinite Power Solutions* [13]

<i>Infinite Power Solutions</i>					
Modelo	Tensão(V)	Corrente (mA)	Capacidade (mAh)	Dimensões (mm)	Peso (mg)
MEC225	4,1	7	0,13	12,7 x 12,7 x 0,17	125
MEC220	4,1	15	0,3 e 0,4	25,4 x 12,7 x 0,17	255
MEC201	4,1	40	0,7 e 1	25,4 x 25,4 x 0,17	490
MEC202	4,1	100	1,7 a 2,5	25,4 x 50,8 x 0,17	975
MEC120	4,1	15	0,3 e 0,4	25,4 x 12,7 x 0,17	250
MEC101	4,1	40	0,7 e 1	25,4 x 25,4 x 0,17	450
MEC102	4,1	100	1,7 e 2,5	25,4 x 50,8 x 0,17	900

As baterias da tabela 2-3 são constituídas por elétrodos positivos de óxido de lítio cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ), elétrodos negativos de lítio metálico (Li) e eletrólitos de oxinitreto de fosforo de lítio (LiPON). Todas as baterias têm uma tensão de circuito aberto entre 3.9 V e 4.1 V, dependendo do estado de carga. A tensão de descarga é em qualquer lugar entre 4.1 V e 2.1 V, dependendo da carga. As baterias são otimizadas para a corrente de pulso e também adequadas para aplicações de pulso repetitivo sem degradação da capacidade. São semelhantes em desempenho a um ultra condensador, mas sem a corrente de fuga e, com densidade de energia muito superior [13].

Outra empresa neste mercado é a *Cymbet* [14]. Esta empresa foi a primeira a comercializar baterias de filme fino em estado sólido. Oferece ao cliente nove soluções diferentes para o armazenamento de energia. Como é possível observar no site oficial da empresa, esta oferece vários encapsulamentos e capacidades [14].

Mais um exemplo de empresas neste ramo, mas com outro modelo de negócio, é a *Solicore*, uma empresa sediada em Lakeland, Estados Unidos e, que oferece ao cliente uma bateria fabricada tendo em conta o produto final, ou seja, feita por encomenda.

Oferece baterias com as seguintes características [15]:

- Segura e ecológica;
- Prazo de validade: 2-3 Anos;
- Flexível: IS07816 Certified;
- UL:UL1642;
- ONU1-8 Teste Certified;
- Capacidade:10mAh até 25 mAh;
- Sobrevive de laminação a quente (135° C) a 220 PSI;
- Grande intervalo de temperatura de -10 °C a 60 °C;
- Ultra-fino: 0,37 mm-0,45 mm;
- Tensão nominal: 3,0 V;
- Alta densidade de energia.

Tendo em conta todas as empresas fabricantes e investigadoras citadas neste capítulo, é possível verificar que na América do Norte se encontra o maior investimento nas áreas de investigação e desenvolvimento desta tecnologia.

## 2.3. PROTEÇÃO DO ÂNODO DE LÍTIO

Um dos pontos-chave deste projeto assenta sobre a proteção do ânodo de lítio. A maior parte dos fabricantes anteriormente referenciados (capítulo 2.2.1) não se alonga no que toca à proteção do lítio que constitui o ânodo, afirmando que a bateria é protegida por compostos poliméricos [13], [14]. O lítio é um material que oxida aquando do seu contacto com a atmosfera ou com vapor de água [16]. Evitar estas ameaças é o objetivo da proteção.

De acordo com a patente numero 5.661.004 [17], datada de um de outubro de 1996, a proteção da bateria é possível de ser efetuada usando camadas de metal, camadas de cerâmica e camadas de parylene. Outra solução apontada é o uso de várias camadas destes compostos. Como indicado nesta mesma patente a solução encontrada foi uma mistura de camadas de metal e parylene, sendo que a camada de parylene seria a camada imediatamente seguinte ao ânodo [17]. Este material é muito usado para proteção de montagens eletrônicas, pois é possível depositar por *CVD* a temperatura ambiente [18]. Também, na patente foi testado o oxinitreto de fosforo de lítio (LiPON) como proteção, mas verificou-se que o lítio apresentava uma cor branca opaca ao fim de 10 minutos, o que indica uma reação de oxidação.

## 2.4. PROTEÇÃO GERAL DA BATERIA

No seguimento do desenvolvimento deste projeto e de projetos anteriores [1], [2] foi possível concluir que uma proteção depositada por técnicas de *PVD* teria de ser dividida. Esta proteção destina-se assim a conferir robustez e isolamento físico a toda a bateria. Em termos de deposição de materiais podemos dizer que em trabalhos anteriores é sugerido o uso de vários materiais para resolver este problema, sendo um desses materiais o nitreto de silício. O nitreto de silício é muito utilizado para efetuar o isolamento em aplicações de alta resistência e alta temperatura, tais como turbina a gás, peças de motores de automóveis e ferramentas direcionadas para o corte de metais [19]. Também é utilizado como isolante elétrico em diversos dispositivos. Este material apresenta um alto índice de elasticidade, uma alta resistência à temperatura e uma alta resistência eletrônica. Todos estes parâmetros indicam que este material surge como um grande candidato à proteção da bateria de lítio [19], [20]. Outro material candidato à

proteção é o LiPON. Como já foi explicado anteriormente, este material já é usado como eletrólito padrão no que toca a baterias em filme fino devido às características deste material.[21]

As propriedades da alumina ou óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), descritas no capítulo 3.5.1.1, também fazem deste material uma boa proteção. Este material é utilizado no fabrico de alumínio, pelo processo de *Hall* [22]. É usado como enchimento de plásticos e como proteção solar em algumas aplicações. Está associado a aplicações que envolvem secagem e absorção de gases e líquidos [22]. Nas indústrias é utilizado como catalisador nomeadamente na refinação do petróleo [22].



## 3. INTRODUÇÃO TEÓRICA

Este capítulo destina-se a resumir todos os fundamentos teóricos necessários para a elaboração deste projeto. Está dividido em subcapítulos onde consta o princípio de funcionamento geral das baterias, enfatizando a vertente baterias em estado sólido e baterias de lítio. No final consta também os conceitos mais abordados neste trabalho, e sobre os quais este assenta, os vários tipos de proteção das baterias, bem como os potenciais materiais a utilizar.

Os materiais que podem integrar a constituição da bateria de lítio em filme fino, são descritos no Anexo B, em termos de coeficientes de expansão térmica. O Coeficiente de expansão térmica ou mais simplesmente coeficiente de dilatação é quociente que mede a alteração relativa de comprimento ou volume que se produz quando um corpo sólido ou líquido está sujeito a um aquecimento[23], [24]. Este parâmetro é importante devido às temperaturas que os materiais estão sujeitos durante o processo de deposição.

### 3.1. BATERIAS

Bateria é um dispositivo que tem como função o armazenamento de energias. Posteriormente fornecem transformando a energia proveniente de reações químicas, em energia elétrica [25]. De uma forma simplista e para que esta transformação seja possível, este dispositivo deve conter na sua constituição dois elétrodos e um eletrólito. Os elétrodos, cátodo (eléctrodo positivo) e ânodo (eléctrodo negativo), devem ser constituídos por materiais que permitam, facilmente a circulação de iões, bons condutores eléctricos e de diferentes potenciais químicos. O eletrólito deve ter como principais características boa condutividade iónica e baixa condutividade eléctrica [26].

O princípio de funcionamento de uma bateria baseia-se na circulação de electrões entre os elétrodos através de um circuito externo e iões entre os materiais da bateria. Os electrões resultam de uma reacção de oxidação que ocorre no ânodo. Em sentido oposto um ião flui através do eletrólito resultado da reacção de redução desencadeada no cátodo. Este processo tem o nome de descarga [27]. A figura 3-1 e a figura 3-2 ilustram este ciclo.

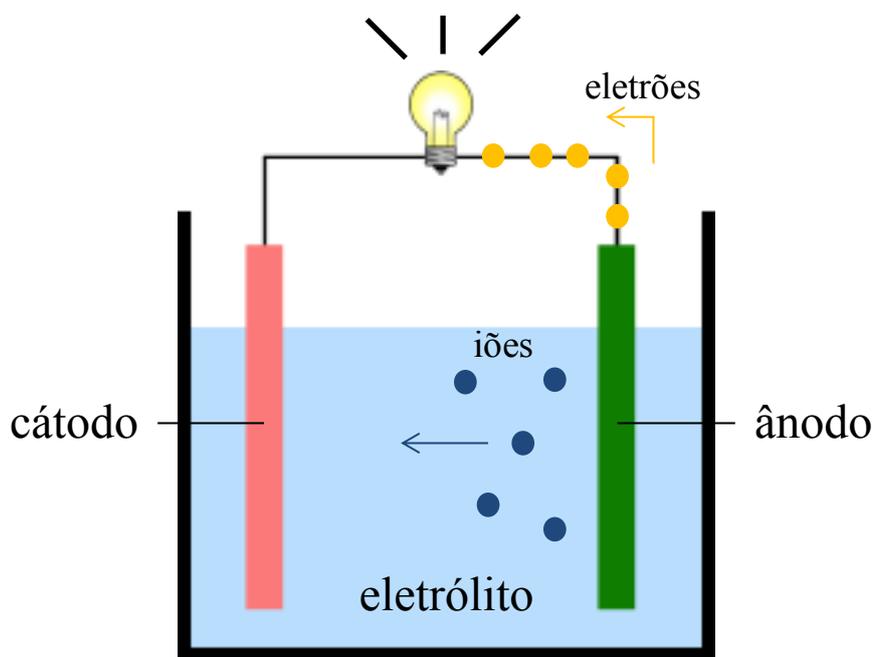


Figura 3-1: Diagrama de funcionamento da descarga de uma bateria.

Para que a bateria seja recarregável é necessário inverter o processo anteriormente descrito [27]. Assim, quando aplicada uma tensão inversa superior à tensão de funcionamento da bateria, os iões são forçados a inverter o processo. Este processo designa-se por carga e encontra-se ilustrado na Figura 3-2. Para que isto seja possível é necessário que os materiais constituintes, tanto do cátodo como do ânodo, permitam o envio e receção de eletrões e iões [26].

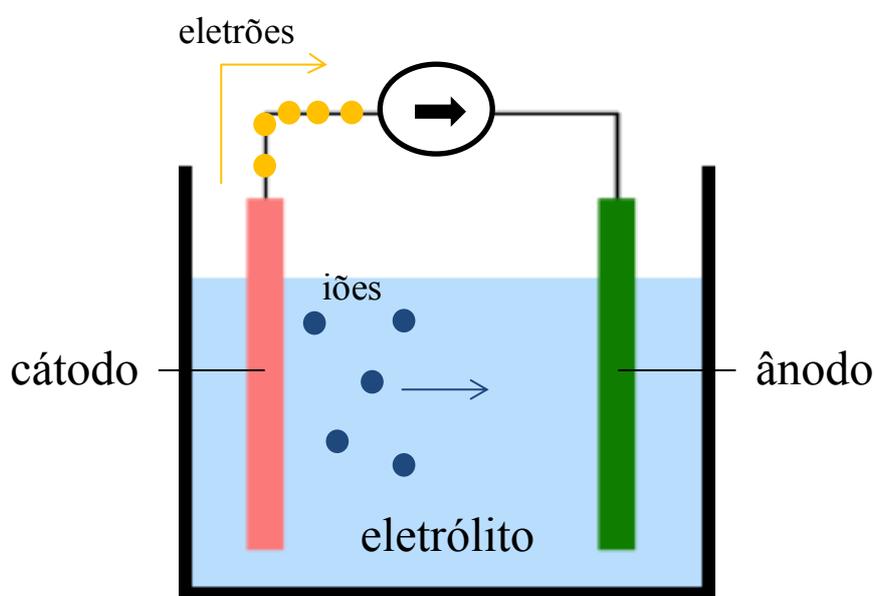


Figura 3-2: Diagrama de funcionamento de carga de uma bateria.

### **3.2. BATERIAS EM ESTADO SÓLIDO**

A ideia de bateria, hoje em dia, está relacionada com um conjunto de características conferidas por estas possuírem um eletrólito líquido. O uso de eletrólitos líquidos conferem alta condutividade iônica e uma baixa condutividade elétrica, quando comparados com eletrólitos sólidos. Proporcionam também um contacto excelente com os elétrodos devido ao seu estado [25]. Em contraponto, o uso deste tipo de eletrólito requer um encapsulamento hermético que confere estabilidade e segurança à bateria. Este encapsulamento acresce peso e reduz a densidade energética da bateria [12]. Outra desvantagem deste tipo de bateria é o desgaste dos elétrodos, pois estes encontram-se em permanente contacto com o ácido do eletrólito [25].

Os eletrólitos em estado sólido surgem como forma de resolver todos os problemas citados anteriormente. Assim, este tipo de eletrólito oferece segurança, principalmente relacionada com a ausência de possíveis fugas de líquido, e estabilidade aliada à ausência de necessidade de um encapsulamento pesado, aumentando assim a densidade energética da bateria [25]. Esta tecnologia também contribuiu para o aparecimento das baterias recarregáveis em filme fino [12].

### **3.3. BATERIAS DE LÍTIO**

As baterias de lítio são mais usadas no armazenamento de energia em dispositivos portáteis. O lítio é muito utilizado nas baterias devido às suas propriedades que lhe conferem uma leveza associada a um bom potencial eletroquímico, boa condutividade e também ao fato de conseguir-se obter tensões mais altas do que com outros materiais [28].

As baterias recarregáveis de lítio possuem uma série de vantagens comparativamente às restantes. Operando à temperatura ambiente apresentam maior densidade, até 150 Wh/kg, maior tensão por célula, cerca de 4 V e maior durabilidade, desde 5 até 10 anos. Estas vantagens podem não ser aplicadas a todos os casos, dependendo das características dos sistemas de carregamento usados [28].

As baterias de lítio são classificadas pela constituição do seu ânodo. Assim, dentro deste tipo de baterias é possível catalogar em três subtipos:

- Baterias de lítio – são aquelas cujo ânodo é totalmente constituído por lítio metálico;
- Baterias de iões de lítio – são baterias que possuem óxido de metal ou nitreto na constituição do seu ânodo;
- *Li-free* – são as baterias que não contem lítio na constituição do seu ânodo em que este é o próprio contacto.

Nas baterias de lítio a capacidade de armazenamento é ditada pelo volume dos eléctrodos. A tensão de funcionamento é estabelecida com base na composição química deste [1].

Estas baterias necessitam de alguns cuidados na sua construção, exemplo disso é a escolha do eletrólito da bateria. Durante os ciclos de carga e descarga é importante salvaguardar a integridade do eletrólito, impedindo que este seja consumido. Para tal são utilizados eletrólitos que possuem os mesmos iões. Neste caso utilizam-se eletrólitos cuja composição contenha o ião  $\text{Li}^+$  [28], [1].

A Figura 3-3 ilustra os ciclos de carga e descarga de uma bateria que possui um cátodo constituído por dióxido de cobalto e lítio ( $\text{LiCoO}_2$ ), um eletrólito constituído por oxinitreto de fosforo de lítio (LiPON) e um ânodo constituído por lítio metálico (Li).

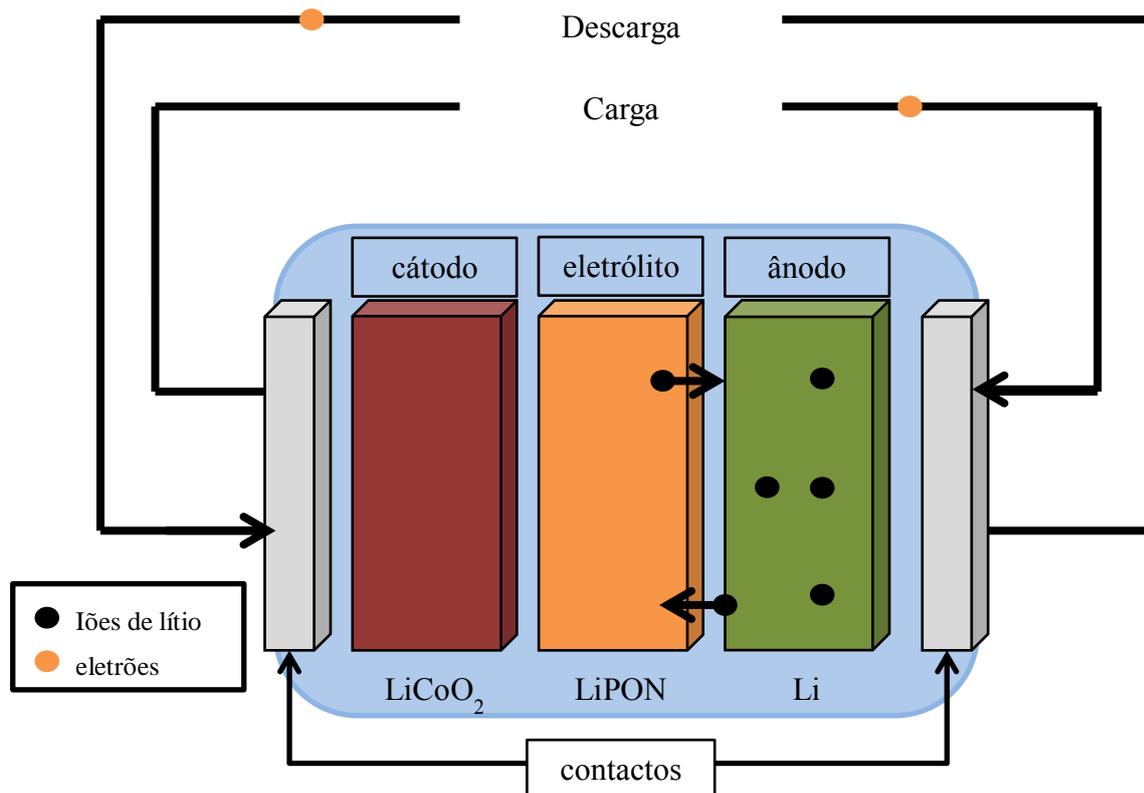
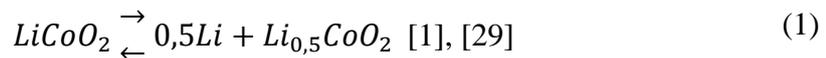


Figura 3-3: Funcionamento interno de uma bateria de lítio

No processo de carga, os elétrons transitam do cátodo para o ânodo, através do circuito externo. O mesmo acontece, com os íons de lítio, no interior da bateria, fluindo através do eletrólito e criando lacunas no cátodo. No processo de descarga, ocorrem as reações de oxidação, assim os íons de lítio transitam do ânodo para o cátodo através do eletrólito, preenchendo as lacunas. Os elétrons transitam no mesmo sentido mas através do circuito externo da bateria de modo a equilibrar, quimicamente a bateria [28].

A equação (1) retrata a estequiometria das reações que acontecem nos processos anteriormente descritos.



O eletrólito é fundamental na constituição da bateria, pois este assegura o fluxo de íons, barrando os átomos. Os contactos também são importantes, uma vez que apenas permitem o fluxo de elétrons [28].

### 3.3.1. LÍLIO

O lítio foi descoberto pelo químico sueco de nome Johan Augut Arfwaldson [16]. O nome *lithium* provem da linguagem grega e significa “rocha metal”, devido a ter sido encontrado numa rocha. Está presente na tabela periódica, grupo I período 2 e pertence assim aos metais alcalinos. Possui 3 elétrons na sua constituição sendo que apenas possui 1 elétron na camada de valência. O seu núcleo é constituído por 3 prótons, sendo assim o seu número atómico 3. O número de neutrões que pode variar entre três e quatro, sendo este último o caso mais comum. Assim a massa atómica do lítio é de 6,941 amu (unidades de massa atómica) [16].

Pertencendo aos metais alcalinos, o lítio possui também propriedades características de metal alcalino terroso. É o metal mais leve, e o terceiro elemento mais leve presente na tabela periódica. É um excelente redutor, o que significa que nas reações químicas facilmente cede os elétrons de valência, ou seja, quando oxida aparece como  $Li^+$ . O lítio é o único metal que reage com o azoto à temperatura ambiente.

Este elemento não existe na sua forma metálica na natureza. Devido a reagir com a atmosfera e com a água, surge sempre combinado com outros elementos formando um composto [16].

Além do uso em baterias, o lítio é usado em várias indústrias, tais como, a indústria nuclear, eletrônica e farmacêutica [16].

As deposição de filmes finos de lítio por *PVD* são efetuadas através da técnica da evaporação térmica (capítulo 4.1.1).

### **3.4. PROTEÇÃO DO ÂNODO DE LÍTIO**

As baterias com lítio na sua constituição necessitam de alguns cuidados na sua construção devido às propriedades deste elemento [27]. No caso concreto das baterias de filme fino, cujo ânodo é constituído apenas por lítio, é necessário que este seja devidamente isolado e protegido de diversos fatores que podem por em causa o bom funcionamento deste dispositivo. Conforme descrito no subcapítulo anterior, o ar e a água são as principais ameaças. Assim, esta bateria terá de possuir uma proteção do lítio. Esta proteção tem como objetivo prevenir, idealmente o contacto físico do ânodo de lítio com ambas as ameaças. Esta proteção pode ser desenvolvida de duas formas, camada simples e multicamada.

#### **3.4.1. CONCEITO CAMADA SIMPLES**

Este conceito visa a proteção do ânodo usando apenas um material. Este teria de ser inerte com o lítio e simultaneamente impedir a entrada de moléculas de ar e água.

A camada simples oferece vantagens na construção da bateria tornando o processo de construção da bateria mais fácil, mais rápido e mais barato devido ao uso de um elemento apenas. A maior vantagem surge no tamanho final da bateria com esta proteção, pois esta seria mais fina permitindo a redução de espaço que ocupa no dispositivo final [17]. Sendo o lítio metálico o material mais utilizado nas baterias com mais requisitos de proteção, estando este protegido toda a bateria está protegida.

#### **3.4.2. CONCEITO MULTICAMADA**

O conceito multicamada necessita de um elemento ou composto que não provoque reação aquando do contacto com o lítio, para ser depositado diretamente no ânodo. Após esta camada ser depositada podem surgir novas camadas do mesmo elemento ou

composto, isto porque estas novas camadas surgem como correção a possíveis lacunas na camada anterior ou até no próprio elemento ou composto a cristalizar de modo a corrigir possíveis lacunas. Podem também surgir camadas de outros compostos com propriedades diferentes que venham colmatar falhas dos materiais anteriores, conferindo-lhes novas propriedades. Este conceito oferece uma maior segurança e fiabilidade na construção da bateria [17].

### **3.4.3. MATERIAIS PARA PROTEÇÃO DO ÂNODO DE LÍTIO**

Os materiais seguidamente enumerados, resultam da investigação efetuada no âmbito deste projeto. Estes materiais reúnem um conjunto de propriedades que lhes confere o perfil interessante para resolução dos problemas existentes na construção da bateria em filme fino, referentes ao ânodo de lítio.

#### **3.4.3.1. TITÂNIO**

Elemento presente na tabela periódica que tem como símbolo químico “Ti”. Pertence ao grupo quatro e tem número atómico 22. É um metal leve, resistente a corrosão e possui uma boa condutividade térmica e elétrica.

Está presente na natureza em vários minerais, como por exemplo titanite, mas também pode ser encontrado em minas de ferro. Foi detetado em rochas lunares, plantas e animais.

O titânio é vastamente utilizado nas indústrias formando ligas com outros metais, ferro, magnésio e alumínio. É aplicado no fabrico de aviões, mísseis e é utilizado na proteção de navios, visto que é bastante resistente à corrosão da água salgada. Também é utilizado para remover os traços de oxigénio e azoto nas lâmpadas incandescentes [22], [28].

Este material já se encontra no projeto da bateria de filme fino de lítio e funciona como contacto [1], [2]. A deposição deste material pode ser efetuada por pulverização catódica (capítulo 4.1.3) ou por feixe de eletrões (capítulo 4.1.2).

#### **3.4.3.2. NITRETO DE TITÂNIO**

É um composto formado por azoto e titânio e tem como símbolo químico “TiN”. Este composto apresenta uma alta rigidez, estabilidade térmica e é quimicamente inerte. Não reage com nenhum constituinte da atmosfera à temperatura ambiente, ou seja não

oxida. Apresenta baixa condutividade elétrica [31]. É utilizado como revestimento nas áreas de microeletrônica e medica [31].

Como necessita de azoto para a sua formação, este material é depositado por pulverização catódica (capítulo 4.1.3).

### **3.4.3.3. OXINITRETO DE FOSFORO DE LÍTIO**

O oxinitreto de fosforo e lítio (LiPON) é um composto desenvolvido no Canadá, mais precisamente no ORNL, nos anos noventa. Foi desenvolvido em virtude da investigação de baterias de filme fino recarregáveis. É composto por azoto, fósforo, lítio e oxigénio e é normalmente obtido através de deposições de fosfato de lítio ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), por *RF sputtering* (capítulo 4.1.3) em ambiente controlado de azoto [11], [25]. Possui uma estabilidade eletroquímica excecional, em relação ao  $\text{Li}/\text{Li}^+$  e é bom isolante elétrico [12], [32]. Em termos de condução iónica, filmes finos de LiPON estes apresentam boa condução de iões  $\text{Li}^+$  devido as dimensões de espessura utilizadas [12].

É normalmente utilizado como eletrólito em baterias de estado sólido e é depositado por pulverização catódica (capítulo 4.1.3) [11], [12], [25].

## **3.5. PROTEÇÃO GERAL DA BATERIA**

Esta proteção surge como resposta a uma terceira ameaça ainda não mencionada, mas também ajuda na resposta das proteções referenciadas nos anteriores capítulos. Esta proteção tem de conferir robustez e segurança não só ao ânodo e suas proteções, mas também aos restantes componentes da bateria. Esta proteção é uma prática comum na maior parte dos componentes eletrónicos. Usualmente é utilizado nitreto de silício devido às suas características preencherem os requisitos para a aplicação.

### **3.5.1. MATERIAIS PARA PROTEÇÃO GERAL DA BATERIA**

Os materiais seguidamente enumerados, resultam da investigação efetuada no âmbito deste projeto. Estes materiais reúnem um conjunto de propriedades, que serão descritas, que lhes confere o perfil interessante para resolução dos problemas existentes na construção da bateria em filme fino, referentes ao ânodo de lítio.

Aqui vão ser enumeradas os materiais estudados, referindo as características que fazem destes materiais os escolhidos para executar esta proteção, sendo eles a alumina, nitreto de silício e o parylene.

#### **3.5.1.1. ALUMINA**

Este composto é constituído por alumínio e oxigénio e a sua fórmula química é  $Al_2O_3$ . Está abundantemente disponível na natureza sob forma de bauxitas e laterites [22]. Possui diversos tipos de preparação mediante a finalidade de uso. A alumina possui características isolantes e apresenta alta resistência ao desgaste, apresenta rigidez e excelentes propriedades dielétricas, também é muito resistente aos ataques ácidos e alcalinos a elevadas temperaturas [22], [33].

A alumina também pode ser depositada em filme fino através de técnicas de *CVD*.

Em anexo (Anexo C) encontra-se um estudo sobre os coeficientes de expansão térmica dos vários tipos de alumina existentes no mercado.

#### **3.5.1.2. NITRETO DE SILÍCIO**

É um composto constituído por azoto e silício e a sua fórmula química é  $Si_3N_4$ . Este material é sintetizado pelo homem através de várias reações químicas e está associado a aplicações sujeitas a muito desgaste. É um material dispendioso, mas com alto índice de fiabilidade.

As características que fazem deste um bom material para proteção são a alta resistência ao longo de uma ampla faixa de temperatura e a alta tenacidade à fratura. É um material rígido e apresenta uma boa resistência ao desgaste quer por impacto quer por atrito. Também possui boa resistência química e elétrica [33].

Os filmes finos deste material são depositados pela técnica de pulverização catódica.

#### **3.5.1.3. PARYLENE**

Parylene é um nome genérico de uma série de polímeros. Desta fazem parte o parylene D, parylene N e o parylene C [34]. Estes compostos exibem uma dissipação muito baixa e alta rigidez dielétrica. Em termos de propriedades físicas possuem uma permeabilidade muito baixa em relação à humidade e outros gases corrosivos.

Este material é utilizado a nível de isolamento de circuitos eletrónicos e outros dispositivos [18], [35], [34]. Propriedades únicas, como biocompatibilidade, a natureza

conformal dos filmes e baixa absorção de água, levaram à sua adoção recente para aplicações biomédicas, como elétrodos neurais e pacemakers [34].

O parylene é depositado por CVD com facilidade e boa eficiência [36], [37]. Neste processo CVD desenvolvido por Gorham [36], o paraciclofano (ou di-para-xilileno) é vaporizado e, em seguida, submetido a pirólise a vácuo a temperaturas acima de 550 °C para produzir o monómero reactivo. O monómero adere à superfície do substrato e polimeriza à temperatura ambiente, formando filmes lineares de parylene. Este processo permite o controlo dos parâmetros de deposição e conversão do paraciclofano (ou di-para-xilileno) em parylene [34]. Também pode ser depositado recorrendo à técnica de spin-coating [36], [38].

## 4. DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo estão presentes as técnicas de fabrico utilizadas nos ensaios realizados ao longo deste projeto. Também é apresentada a descrição e procedimentos da técnica de caracterização utilizada no mesmo.

### 4.1. TÉCNICAS DE FABRICO

Para a realização deste projeto foi necessário recorrer a técnicas de deposição de filmes finos. Foi utilizado um grupo denominado de técnicas de deposição por vapor físico (*PVD*). O *PVD* tem como objetivo criar uma película de um determinado material no substrato. Realiza-se numa câmara em vácuo ou em ambiente gasoso com baixa pressão e é utilizado para fazer deposições de uma vasta gama de espessura (até as centenas de nanómetros) [39], [40].

Existem três processos de *PVD*, evaporação, metalização iónica (*ion plating*) e pulverização catódica (*sputtering*). No processo de evaporação, os vapores são produzidos a partir de um material que é aquecido por resistência direta, radiação, correntes de eddy ou Foucault, feixe de eletrões, feixe laser ou descarga de arco [40].

As técnicas de deposição podem ser usadas para depositar, não só elementos mas também ligas ou compostos, usando ambiente gasoso para originar reações químicas ou usando a co-evaporação (evaporação simultânea de vários elementos) [40]. Exemplo do uso da co-evaporação é a deposição de Teluretos de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), onde o Bismuto e o Telúrio evaporam a diferentes temperaturas e por isso um deles tem de evaporar numa câmara secundaria sendo depois canalizado o vapor para a câmara principal [41].

#### 4.1.1. EVAPORAÇÃO TÉRMICA

A evaporação térmica é a mais comum no que se refere a deposição de metais. Requer um ambiente de vácuo e também permite a deposição de uma vasta quantidade de material. Assim, os materiais são colocados em recipientes que são inseridos num circuito elétrico. A este recipiente é aplicada uma baixa diferença de potencial (não superior a 10 V) e uma corrente alta (na ordem das centenas de Ampere), de modo a

aquecer o recipiente (cadinho ou barco), e conseqüentemente o material, fazendo com que este vá sublimando criando um filme no substrato. Este processo está retratado na Figura 4-1 [39].

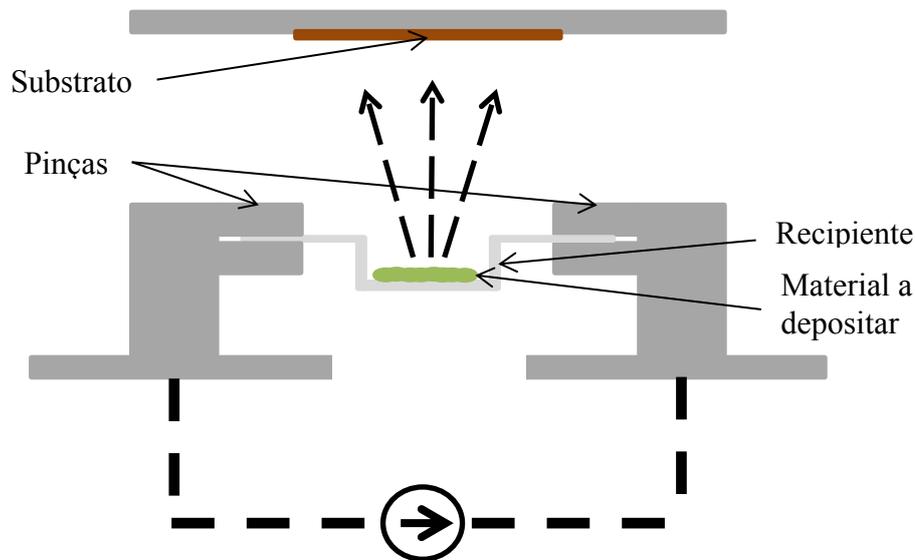


Figura 4-1: Esquema da evaporação térmica.

Este método de deposição requer alguns cuidados, visto que é operada a altas temperaturas, dependendo dos materiais a evaporar. Assim tem de ser contabilizado o comportamento dos elementos constituintes que vão ficar sujeitos a essas temperaturas. Por vezes as pinças terão de ser refrigeradas para se obter uma maior resistência e uma maior fixação [39].



Figura 4-2: Montagem real da evaporação térmica sem recipiente (vista de cima).

Os recipientes, cadinhos ou barcos (Figura 4-3), são constituídos por materiais que suportam altas temperaturas. Assim quando atravessados por uma corrente elétrica de valor elevado, apenas o material contido no seu interior será evaporado. Exemplos são tungstênio (W), tântalo (Ta), molibdênio (Mo), carbono (C) ou os compostos nitreto de boro (BN) e dibureto de titânio ( $TiB_2$ ) [42].

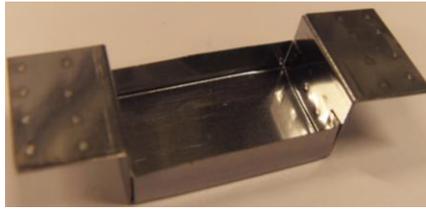


Figura 4-3: Recipiente da evaporação térmica (barco).

#### 4.1.2. EVAPORAÇÃO POR FEIXE DE ELETRÕES (*E-BEAM*)

O *e-beam* enquadra-se no grupo das técnicas de evaporação e é usado para a deposição de materiais refratários, materiais que não alteram as suas propriedades físico-químicas quando expostos a altas temperaturas, tais como cerâmicas e vidros. Também é útil para a deposição de espessuras elevadas e de materiais muito densos, pois permite atingir temperaturas mais elevadas do que a evaporação térmica.

O feixe de eletrões é libertado e direcionado por um campo elétrico ou por um campo magnético, de modo a embater no material a depositar. O material encontra-se recolhido num recipiente refrigerado de modo que, quando é atingido pelo feixe, só o material pretendido aquece e é evaporado sendo projetado em linha de vista. Quando este material alcança o substrato ocorre a condensação e forma-se o filme do material correspondente (Figura 4-4). Esta técnica proporciona taxas de deposição altas comparativamente a outros métodos de evaporação [39]. A principal exigência deste processo é a elevada energia cinética que os eletrões devem possuir para penetrar no material, evaporando este após transferência de energia através das várias colisões inelásticas provocadas [43].

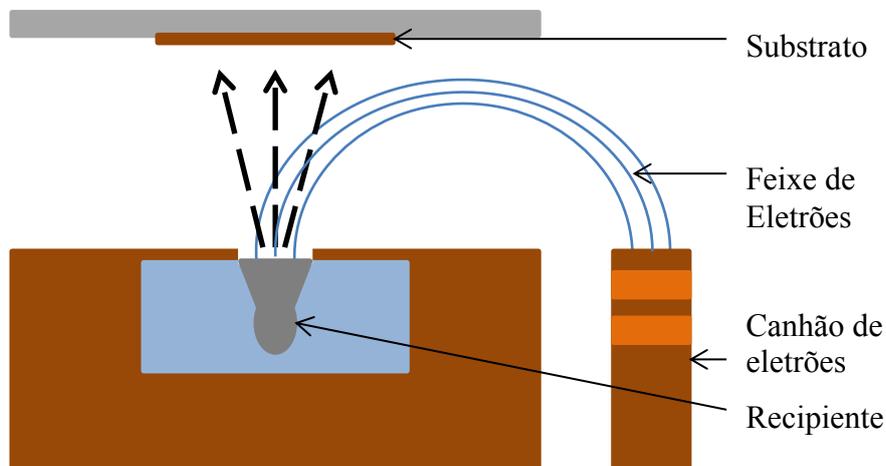


Figura 4-4: Esquema do *E-beam*.

O bombardeamento de elétrons a alta energia gera elétrons secundários que são desviados magneticamente para a terra. Estes elétrons ionizam porções do material depositado e os iões podem ser utilizados para a monitorização da taxa de deposição.

Os canhões de elétrons operaram, normalmente, entre 10 kW e 50 kW, gerando assim o arco elétrico pretendido [39].

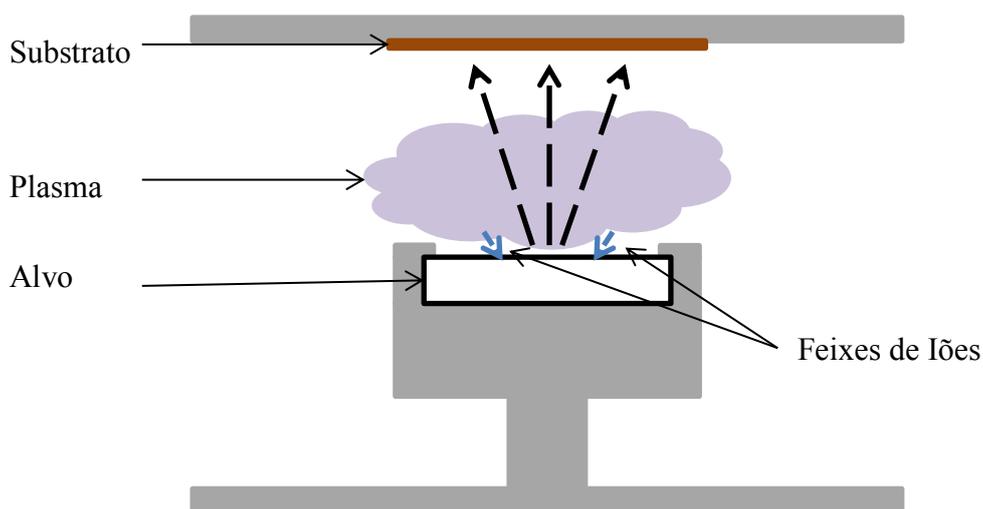


Figura 4-5: Montagem do E-beam (vista de cima).

O *e-beam* é composto, também, por um dispositivo rotativo com disponibilidade para a colocação de vários recipientes, permitindo assim a deposição de diferentes materiais sem que seja necessário a abertura da câmara [39].

### 4.1.3. PULVERIZAÇÃO CATÓDICA (*SPUTTERING*)

A pulverização catódica é mais uma técnica de deposição de filmes finos que integra o conjunto das técnicas *PVD*. Esta processa-se em vácuo e ao contrário das anteriores necessita de um fluxo de gás para ionizar o material a depositar, normalmente Árgon que é um gás inerte. Este gás, juntamente com o campo elétrico criado entre o alvo e o substrato presente no interior da câmara, gera um plasma libertando iões que vão embater no alvo, fazendo com que partes do material sejam extraídas e depositado no substrato [44], [45].



**Figura 4-6: Esquema da pulverização catódica.**

Esta técnica de deposição engloba dois métodos diferentes, pulverização catódica por corrente contínua e pulverização catódica por radiofrequência. Na primeira, o alvo é ligado a uma fonte de corrente contínua, acelerando os iões provenientes plasma na direção do alvo. No segundo método (Figura 4-7), é aplicada uma fonte de corrente alternada, com frequência entre 0.5 MHz e 30 MHz (normalmente 13.66 MHz), promovendo as trocas iónicas entre o alvo e o plasma [39], [42], [46], [47].



**Figura 4-7: Montagem real da pulverização catódica assistida por magnetron.**

O método de pulverização catódica por corrente contínua é mais económico em termos de energia, pois evita as colisões físicas durante o processo. Como desvantagem apresenta a incapacidade de depositar materiais não condutores, visto que o alvo tem de conduzir para completar o circuito. O método de pulverização catódica por radiofrequência não apresenta a mesma restrição que o anterior, ou seja, permite a deposição de materiais isolantes. Os materiais isolantes geralmente apresentam baixa

condutividade térmica, elevados coeficientes de expansão térmica e fragilidade física [39]. Os filmes finos resultantes deste tipo de deposição apresentam maior conformidade, principalmente quando são depositados sobre filmes ou substratos irregulares ou com relevos, comparativamente aos filmes depositados nas mesmas condições pela técnica de feixe de elétrons [44]. Isto deve-se à elevada área de incidência dos feixes de iões provenientes do plasma [2], [44].

## 4.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A avaliação dos filmes de lítio presentes nas amostras foi realizada recorrendo a avaliação da resistividade deste. Assim recorreu-se a medição da resistência através da configuração de medição a quatro pontas.

### 4.2.1. MEDIÇÕES DA RESISTÊNCIA A QUATRO PONTAS

A medição da resistência a quatro pontas é muito utilizada para a determinação da resistividade de um determinado filme. São colocadas quatro pontas de prova em contacto com o filme, duas delas são atravessadas por uma corrente constante e nos outras duas é lida a tensão. O multímetro apresenta o valor instantâneo da resistência. Posteriormente, no tratamento de dados, é calculada a resistividade do filme. [48], [49].

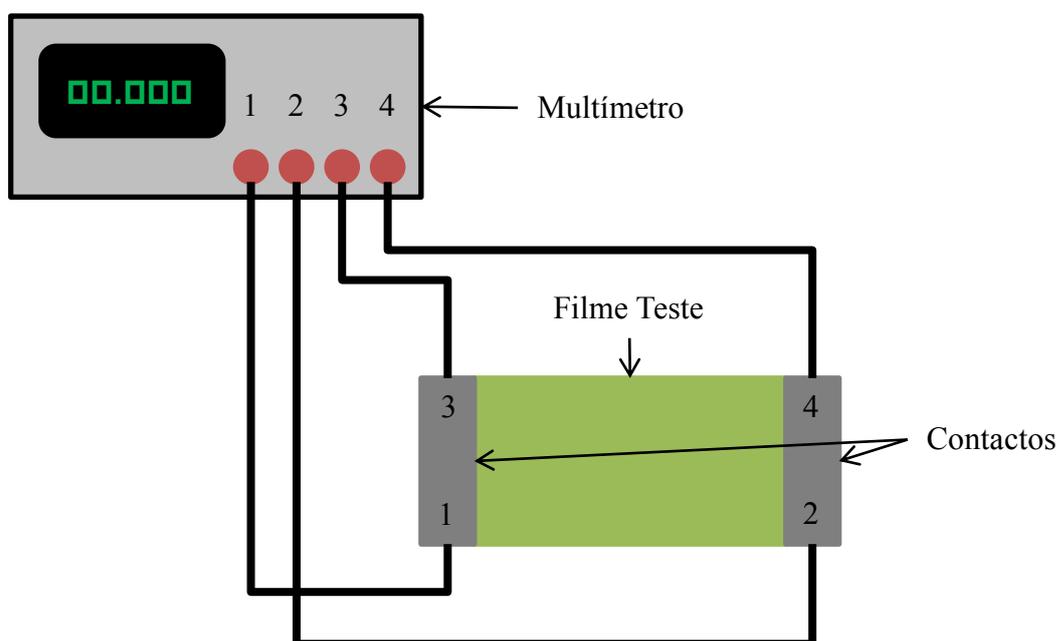


Figura 4-8: Esquema da medição a quatro pontas.

Na Figura 4-8 é ilustrada a ligação do multímetro, onde é aplicada uma corrente constante entre os terminais 1 e 2 e lida a tensão nos terminais 3 e 4. O multímetro apresenta imediatamente o valor da resistência [48], [49].



## 5. DEPOSIÇÕES E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo contém todos os ensaios efetuados durante a componente prática deste projeto, bem como as respetivas análises e comparações entre experiências. Este está dividido em subcapítulos, onde inicialmente é explicado o modo de preparação para os ensaios, bem como o modo de tratamento de resultados pós teste. Seguidamente é analisado o comportamento do filme de lítio em diferentes atmosferas. Posteriormente são analisadas as proteções testadas para o lítio, em camada simples e em multicamada, bem como a segunda proteção ou proteção geral.

### 5.1. PREPARAÇÃO

Para a realização das medições de resistência efetuadas nos filmes de lítio foi necessário depositar contactos de alumínio e titânio como indicam as figuras seguinte (figura 5-1 e figura 5-2).



Figura 5-1: Lâmina com contactos.

Na figura 5-2 é possível ter uma visualização aproximada dos contactos constituintes da lâmina.

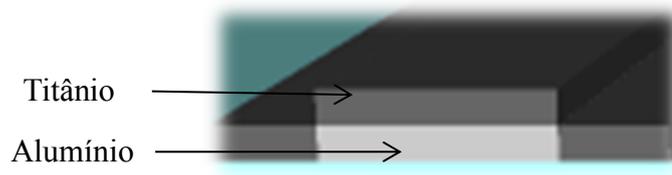


Figura 5-2: Vista aproximada dos contactos da lâmina.

O titânio foi escolhido para contacto pois o alumínio provoca uma reação quando colocado em contacto direto com o lítio. A deposição de um filme de alumínio entre o vidro e o titânio deve-se a fraca aderência do titânio ao vidro e conferir maior condutividade elétrica ao contacto. Os filmes foram ambos depositados por *e-beam* (capítulo 4.1.2) e têm 600 nm de espessura, sendo 300 nm de alumínio e 300 nm de titânio. O espaço entre contactos é de aproximadamente 19,5 mm e o comprimento destes

será ditado individualmente em cada ensaio devido à fixação da lâmina ao porta substratos ser efetuada recorrendo ao uso de fita adesiva colocada no bordo da amostra.

Fios de cobre colados com cola de prata, foram utilizados para fazer a ligação da amostra e um *feedthrough* usado para fazer a ligação para fora da câmara sem violar o vácuo. As medições de resistência foram efetuadas a quatro pontas (capítulo 4.2.1) e os valores registados desde o início da deposição até ao *overload* do multímetro utilizado.

## 5.2. RECOLHA E TRATAMENTO DE DADOS

A cada realização de ensaios foram tidos em conta, e retirados, valores de parâmetros que poderiam ter influência direta e indireta nos resultados (exemplo: pressão inicial, taxa de deposição). Também foram retirados periodicamente os valores dos parâmetros que estavam a ser estudados nas respetivas experiências, para posteriormente serem tratados e permitir retirar ilações importantes para desenvolvimento do projeto (exemplo: pressão durante a deposição). A resistência do filme é o principal valor em estudo pois a partir desta é possível calcular os valores da resistividade e concluir se o filme é passível de ser utilizado em baterias. Estes parâmetros eram retirados inicialmente com intervalos de 30 segundos. Posteriormente quando o valor da resistência tendia a estabilizar, era aumentado o intervalo de tempo gradualmente, 1 minutos, 5 minutos e 15 minutos. Em situações pontuas os intervalos de tempo foram alargados para uma hora e até dias.

Depois de recolhidos os dados de cada experiência, é possível calcular o valor da resistividade, valor esse que é significativo para uma melhor compreensão do problema. Sabendo que:

$$\rho = R * \frac{A}{L} \quad (2)$$

Onde **A** área de secção do filme, **L** o comprimento entre os contactos, **R** a resistência dada pelo multímetro e  **$\rho$**  a resistividade calculada.

A área **A** é calculada através de:

$$A = W * T \quad (3)$$

Onde **W** é a largura do filme, e **T** a espessura do filme.

A Figura 5-3 ilustra o modo de fixação da lâmina ao porta substratos, recorrendo a fita adesiva de kapton, representada na imagem pela cor amarelo.

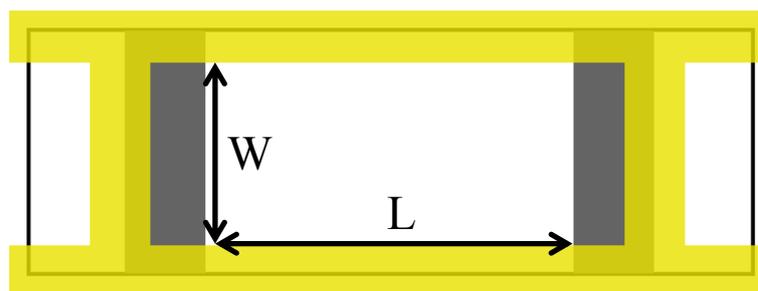


Figura 5-3: Modo de fixação da lâmina ao porta substratos.

Conhecidos os valores procedeu-se à construção de gráficos, de modo a estudar o comportamento da amostra ao longo do processo, para posterior comparação.

### 5.3. CARACTERIZAÇÃO DO LÍTIO

No seguimento dos estudos efetuados anteriormente sobre as baterias de lítio em filme fino e quando estes são cruzados com as características químicas deste metal, verificamos que é um metal bastante reativo. Foi então necessária a sua caracterização em vários ambientes para que ficasse bem presente a ideia das propriedades reativas do elemento, para posterior comparação. Em virtude desta necessidade foram realizados os ensaios que estão descritos seguidamente.

#### 5.3.1. CARACTERIZAÇÃO DO LÍTIO NO MEIO AMBIENTE

Para a realização deste ensaio foi necessária uma lâmina de vidro com contactos que foi previamente preparada (capítulo 5.1). Sobre esta foi depositado, por evaporação térmica (capítulo 4.1.1), um filme de lítio com 3  $\mu\text{m}$  de espessura. A deposição do lítio realizou-se a uma corrente de 130 Ampere. Na tabela 5-1 constam todos os dados sobre a deposição do filme de lítio neste ensaio.

Tabela 5-1: Dados sobre a deposição do lítio para ensaio em meio ambiente.

---

**Pressão inicial:**  $4,0 \times 10^{-6}$  mbar

---

**Quantidade de lítio:** 40 pellets

---

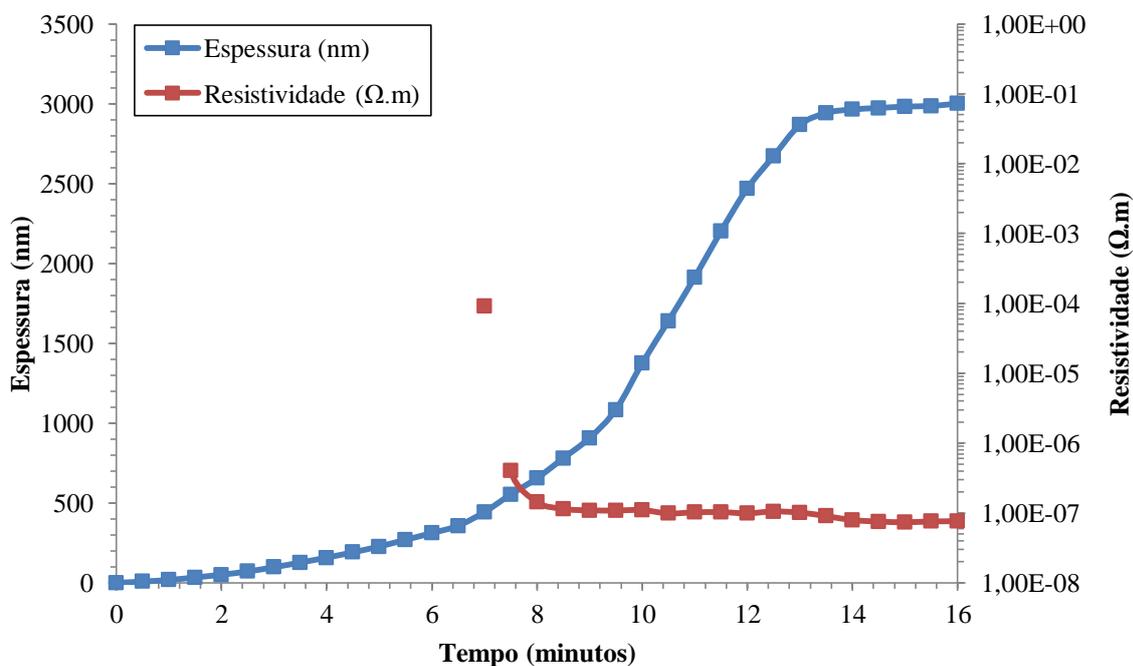
**Tempo de deposição:** 16 minutos

---

**Taxa de deposição:** 30,5  $\text{\AA}/\text{s}$

---

No gráfico 5-1 é possível verificar a evolução da espessura do filme de lítio a ser testado e a sua resistividade ao longo da deposição.



**Gráfico 5-1: Evolução da espessura e resistividade do filme de lítio durante a deposição para ensaio em contacto com a atmosfera.**

Como referido anteriormente, os valores de resistência foram retirados desde o início da deposição até ao *overload* do multímetro (1,5 GΩ). A abertura da câmara iniciou-se ao minuto 16, como indica no gráfico 5-2, estando completamente aberta a partir do minuto 17,5. A espessura é 3 μm e a largura para este teste era de 13 mm, o comprimento entre contactos é 19,5 mm. Para os valores de resistência medidos durante o ensaio, e utilizando as equações (2) e (3) obtém-se o seguinte gráfico com a evolução da resistividade no tempo.

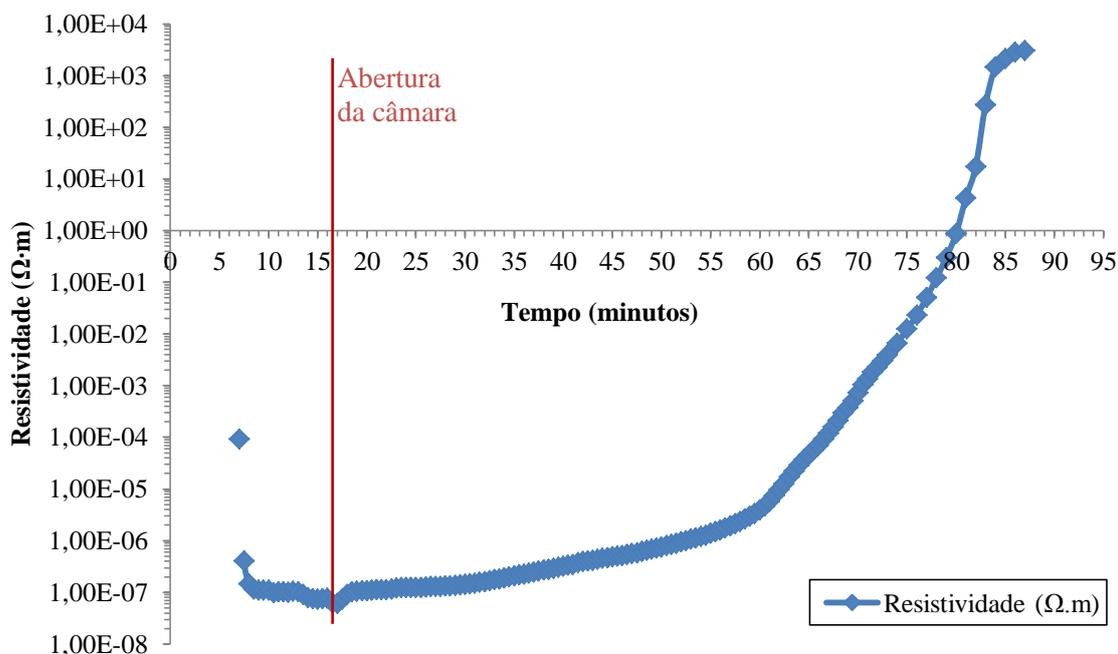


Gráfico 5-2: Evolução da resistividade do filme de lítio em contacto com meio ambiente.

No gráfico 5-2, a oxidação do lítio é exponencial a partir do momento em que é colocado em contacto com a atmosfera. Este facto afeta diretamente a resistividade do material o que vem confirmar que o lítio é extremamente reativo em contacto com a atmosfera. Este resultado era esperado, visto ser exatamente o problema base para a realização deste projeto. Fisicamente, a amostra apresentava uma tonalidade cinza como é possível verificar na figura 5-4.

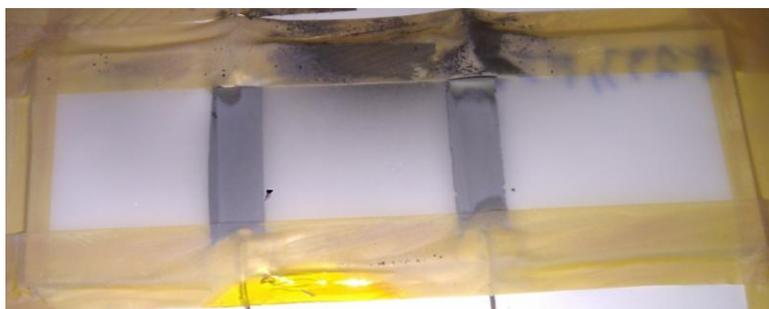


Figura 5-4: Lâmina com amostra de lítio testado em meio ambiente.

### 5.3.2. CARACTERIZAÇÃO DO LÍTIO EM ATMOSFERA DE AZOTO

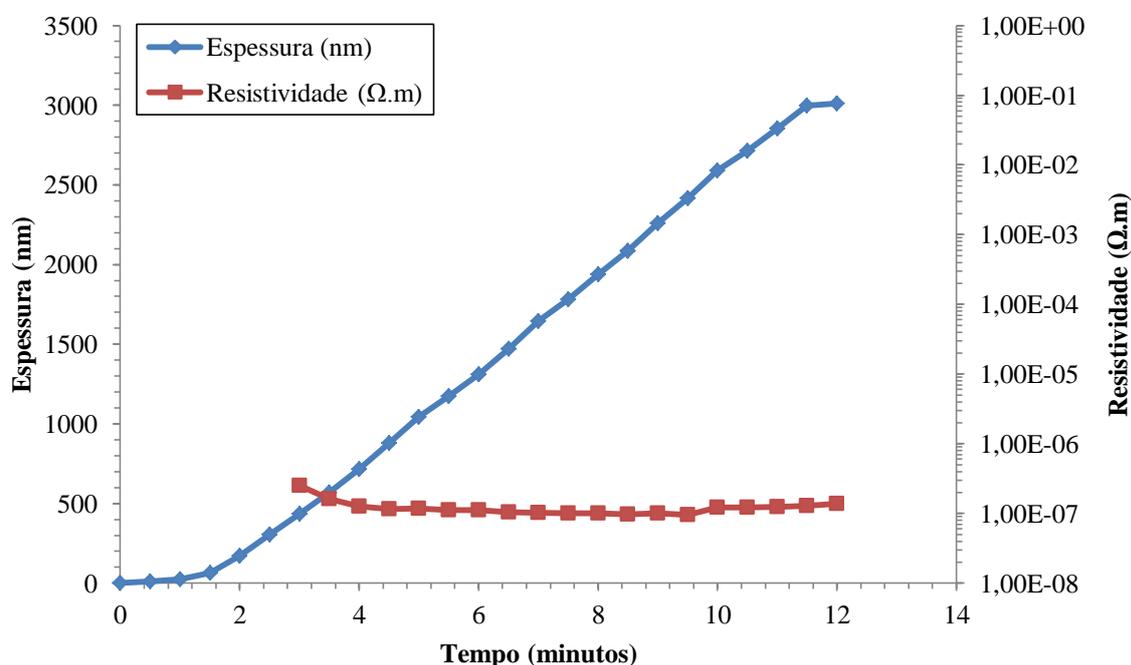
Após a primeira deposição de lítio, e no sentido de enriquecer o conhecimento prático acerca deste metal, foi realizada a caracterização do lítio em atmosfera controlada

de azoto. Para o efeito foram utilizadas as lâminas previamente preparadas (capítulo 5.1). Sobre estas foi depositado, por evaporação térmica, um filme de lítio de 3  $\mu\text{m}$ . Esta deposição foi efetuada a corrente de 150 A. Na tabela 5-2 estão presentes os dados relativos à deposição do filme de lítio para ser testado em ambiente controlado de azoto.

**Tabela 5-2: Dados sobre a deposição do lítio para ensaio em atmosfera controlada de azoto.**

<b>Pressão inicial:</b> $6,2 \times 10^{-6}$ mbar
<b>Quantidade de lítio:</b> 50 pellets
<b>Tempo de deposição:</b> 12 minutos
<b>Taxa de deposição:</b> 50 $\text{\AA}/\text{s}$

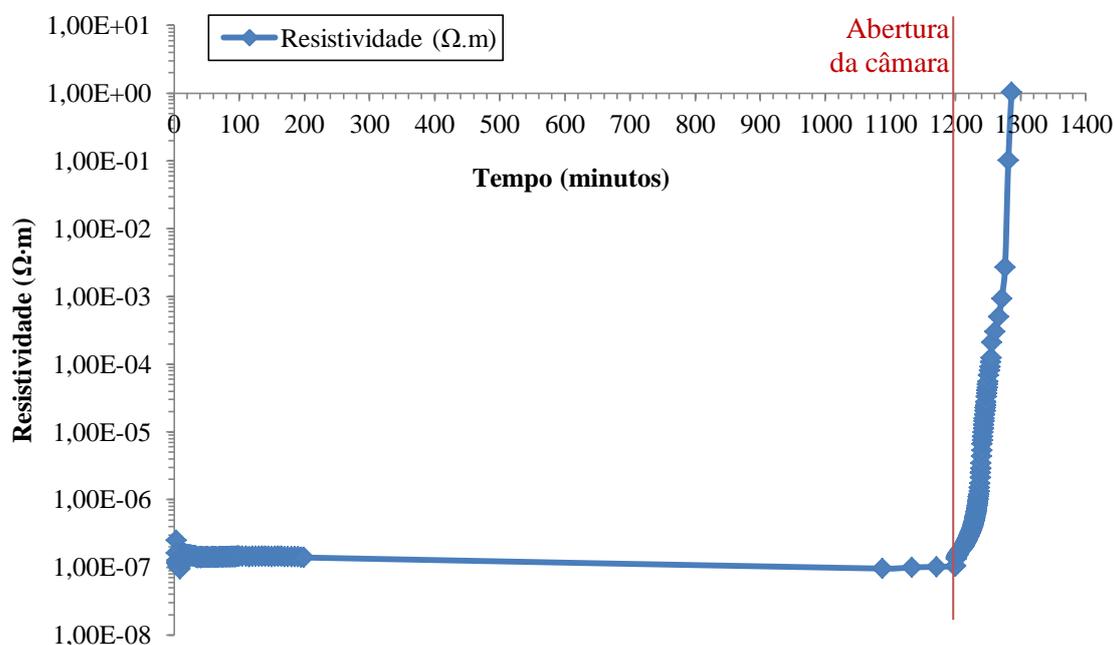
A evolução da espessura e da resistividade do filme de lítio durante a deposição estão ilustradas no gráfico 5-3.



**Gráfico 5-3: Evolução da espessura e resistividade do filme de lítio durante a deposição para a caracterização em atmosfera controlada de azoto.**

Como neste teste se pretendia simular um ambiente predominantemente de azoto, finda a deposição foi necessário introduzir o respetivo gás na câmara de deposição e verificar o comportamento da amostra. Foi introduzido azoto a uma taxa de 20 SCCM até o valor da pressão atingir 31 mbar. Posteriormente, visto o comportamento estável da

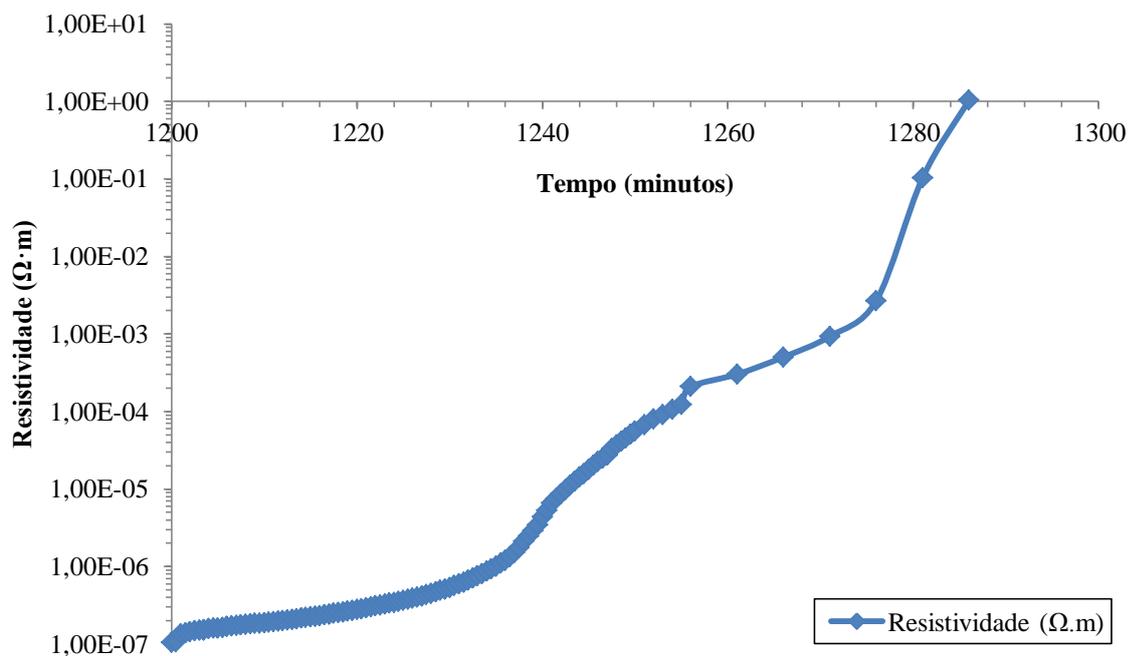
amostra relativamente aos parâmetros estudados nas condições propostas, foi aberta a câmara provocando assim o contacto da amostra com a atmosfera. Com estes resultados, e utilizando as equações (2) e (3) foi efetuado o cálculo da resistividade do filme. O gráfico 5-4 apresenta a evolução da resistividade da amostra durante todo o processo.



**Gráfico 5-4: Evolução da resistividade da amostra durante o procedimento experimental realizado em atmosfera controlada de azoto lada de azoto.**

Este resultado obtido não era o esperado visto que, normalmente, o azoto provoca uma reação aquando do seu contacto com o lítio. Este facto pode dever-se a pouca quantidade de azoto que foi introduzida na câmara, devido a limitações do equipamento.

No gráfico 5-5 é possível ter uma melhor perceção do comportamento da amostra após a abertura da câmara.



**Gráfico 5-5: Evolução da resistividade da amostra testada em ambiente controlado de azoto, após o contacto com o meio ambiente.**

Verificou-se que o lítio da amostra não reagiu com o azoto da atmosfera mantendo por isso as suas propriedades em termos de resistência. Verifica-se também que a partir da abertura da câmara, a amostra apresenta um comportamento similar ao apresentado pela amostra no teste de caracterização do lítio em meio ambiente (capítulo 5.3.1.). No final do teste relatado, a amostra tinha um apeto branco, um pouco transparente (figura 5-5).



**Figura 5-5: Lâmina com amostra de lítio testado em atmosfera controlada de azoto.**

### 5.3.3. CARACTERIZAÇÃO DO LÍTIO EM ATMOSFERA DE OXIGÉNIO

Aprofundando o conhecimento prático sobre os comportamentos do lítio, realizou-se uma outra experiência, mas desta vez, com atmosfera controlada de oxigénio. Para o efeito, foi usada uma lâmina já preparada para o efeito (capítulo 5.1) onde foi depositado

o filme de lítio. Este filme foi depositado por pulverização catódica, a uma corrente de 150 A. Na tabela 5-3 encontram-se os dados relativos à deposição do filme de lítio para ensaio em ambiente controlado de oxigénio.

**Tabela 5-3: Dados sobre a deposição do lítio para teste em atmosfera controlada de oxigénio.**

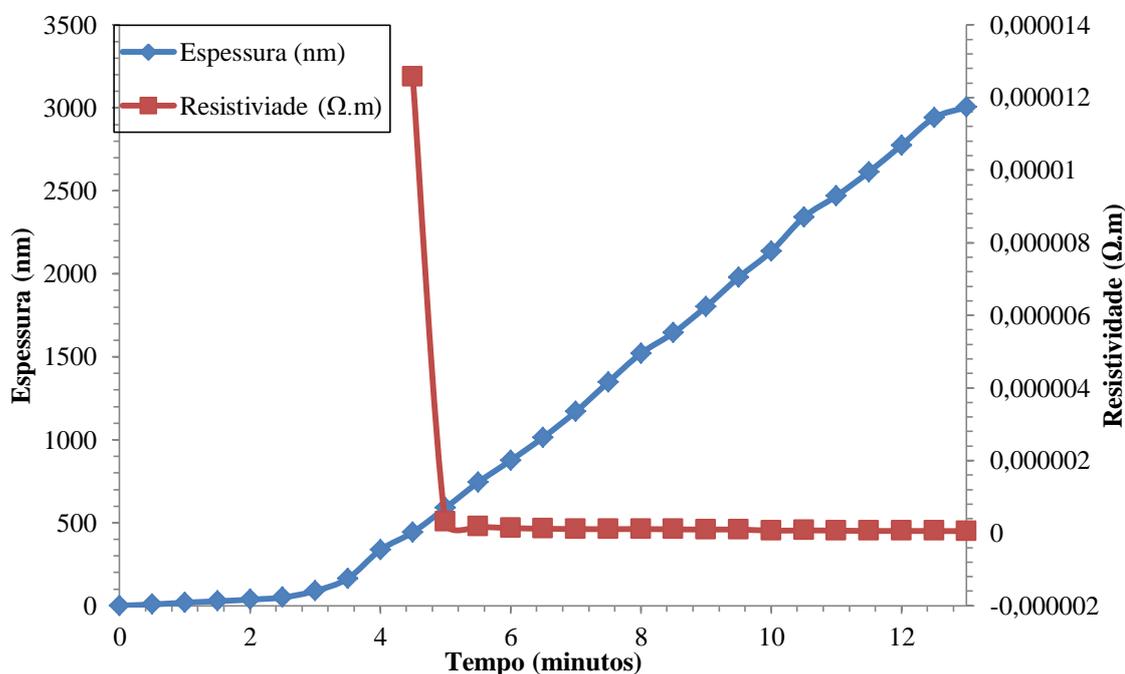
**Pressão inicial:**  $3,6 \times 10^{-6}$

**Quantidade de Lítio:** 50 pellets

**Tempo de deposição:** 13 minutos

**Taxa de deposição média:**  $41,5 \text{ \AA/s}$ .

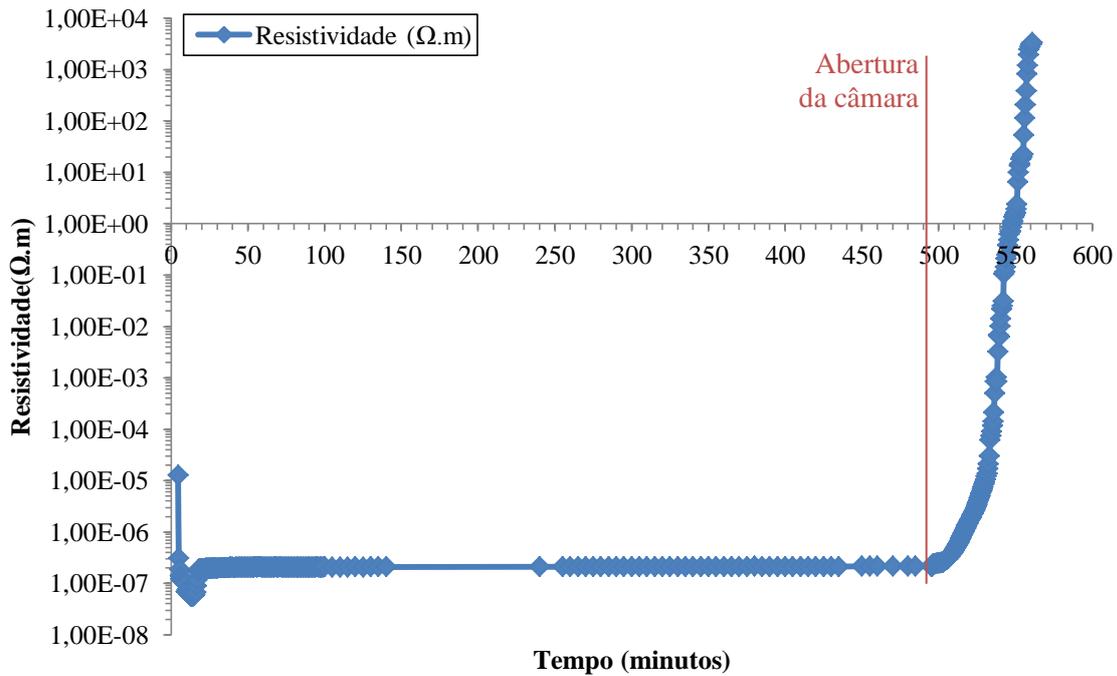
No gráfico 5-6 ilustra a evolução da espessura do filme de lítio, bem como a evolução da sua resistividade ao longo da deposição.



**Gráfico 5-6: Evolução da espessura e resistividade do filme de lítio durante a deposição para a caracterização em atmosfera controlada de oxigénio.**

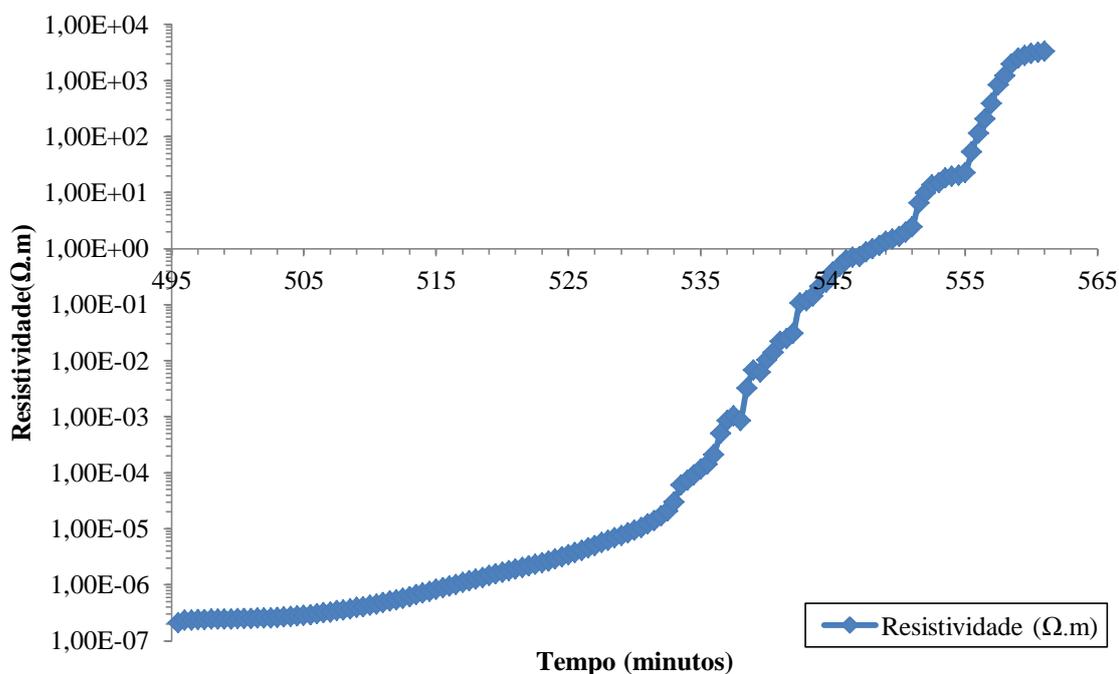
Terminada a deposição inicia-se uma segunda fase deste procedimento, que consiste em expor a amostra a uma atmosfera controlada de oxigénio. Para tal, foi necessário introduzir oxigénio na câmara de deposição. O gás foi sendo introduzido a uma taxa de 20 SCCM, até a pressão atingir os 140 mbar. Este processo demorou cerca de 482 minutos. O comportamento da amostra foi similar ao teste anterior (capítulo 5.3.2),

ou seja, a resistividade da amostra sofreu alterações de  $1 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot m$  como podemos verificar pelo Gráfico 5-7.



**Gráfico 5-7: Evolução da resistividade da amostra de lítio testada em ambiente controlado de oxigênio.**

Após as duas fases anteriores e verificando que a amostra não apresentava alterações significativas, no que diz respeito a alterações de resistividade, iniciou-se a terceira fase. Esta fase consistia em abrir a câmara de deposição, expondo a amostra ao meio ambiente para verificar o seu comportamento. Como é possível ver no gráfico seguinte (gráfico 5-8) o comportamento desta amostra foi similar ao sucedido com as amostras dos testes anteriores aquando expostas ao meio ambiente. A amostra oxidou, ocorrendo assim um aumento exponencial da resistividade.



**Gráfico 5-8: Evolução da resistividade da amostra de lítio testada em atmosfera controlada de oxigénio, após contacto com o meio ambiente.**

A espessura do filme obtida, está indicada no gráfico 5-6. O comprimento entre contactos é um valor fixo de 19,5 mm, e a largura permitida pela montagem desta amostra era de 14,5 mm. Através das equações (2) e (3) foi calculada a resistividade, obtendo os resultados apresentados nos gráficos anteriores. O aspeto da amostra no final era similar ao teste em ambiente de azoto, mas com mais transparência (figura 5-6).



**Figura 5-6: Lâmina com amostra de lítio testado em ambiente controlado de oxigénio.**

### **5.3.4. COMPARAÇÃO ENTRE TESTES COM DIFERENTES ATMOSFERAS**

Após a realização dos testes descritos nos três capítulos anteriores, podemos concluir que o meio ambiente provoca alteração nas propriedades do lítio, levando a que este oxide e se torne altamente resistivo. Também podemos concluir que os ensaios nas

atmosferas de azoto e oxigénio não demonstraram qualquer reação destes com o lítio. Não vai de encontro com a bibliografia estudada, pelo que este facto pode dever-se a pouca quantidade de gás que foi possível colocar na câmara.

A exposição a estas atmosferas também não surtiu qualquer alteração ao comportamento desta quando posterior contacto com o meio ambiente, visto que os comportamentos observados foram idênticos. No gráfico seguinte (gráfico 5-9) podemos observar a comparação dos três testes anteriores (capítulos 5.3.1, 5.3.2 e 5.3.3) após a amostra entrar em contacto com o meio ambiente.

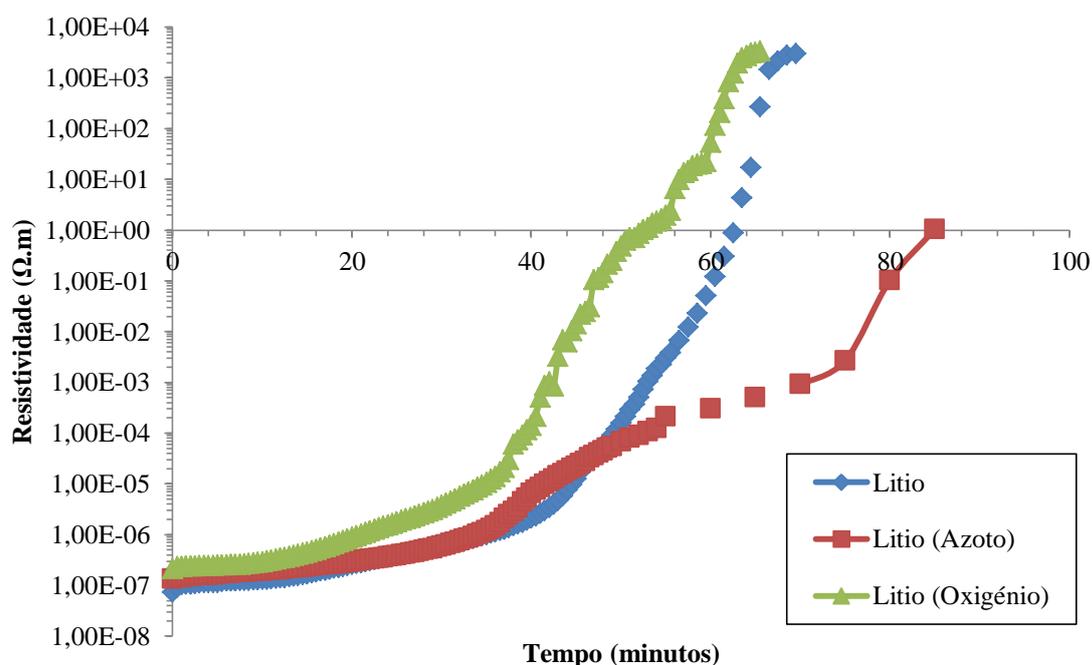


Gráfico 5-9: Comparação entre os três ensaios anteriores, imediatamente após o contacto com o meio ambiente.

Assim pode afirmar-se que, como indicam os ensaios anteriores (capítulos 5.3.1, 5.3.2 e 5.3.3), o lítio necessita de uma proteção para que seja possível a utilização deste no ânodo de uma bateria.

## 5.4. CARATERIZAÇÃO DE PROTEÇÃO CAMADA SIMPLES

O estudo do problema e pesquisa de possíveis materiais para efetuar a proteção do ânodo de lítio da microbateria sugeriram uso de diferentes camadas para efetuar diferentes proteções. Assim surgiram alguns materiais possíveis para desempenhar a função de proteção do ânodo de lítio. A principal função desta camada é impedir que o

lítio, aquando em contacto direto com algum tipo de atmosfera ou outro tipo de materiais, provoque uma reação que leve à inutilização deste, no contexto das baterias. Nesse sentido foram realizadas alguns ensaios experimentais.

### 5.4.1. ENSAIO COM PROTEÇÃO DE TITÂNIO

Um dos primeiros materiais a surgir como possível proteção contra a oxidação do lítio foi o titânio (capítulo 3.4.3.1). Este material foi anteriormente utilizado como contacto da bateria, apresentando bons resultados, ou seja, não demonstrava qualquer reação com o lítio.

Para este teste foi necessário uma amostra com contactos, previamente preparada (capítulo 5.1), onde foi depositado um filme de lítio, para posteriormente ser colocada a respetiva proteção. Na tabela 5-4 são apresentados alguns dados relevantes para a realização deste teste, demonstrando que foram asseguradas à semelhança das condições iniciais para a realização do mesmo.

**Tabela 5-4: Dados sobre a deposição do lítio, para teste de proteção de titânio.**

---

**Pressão inicial:**  $3,8 \times 10^{-6}$

---

**Quantidade de Lítio:** 50 pellets

---

**Tempo de deposição:** 14 minutos e 30 segundos

---

**Taxa de deposição:**  $34,4 \text{ \AA/s}$

---

**Espessura do filme:**  $3 \text{ \mu m}$

---

A deposição do lítio foi realizada recorrendo à técnica de evaporação térmica (capítulo 4.1.1), a uma corrente de 130 A. Após esta deposição, foi efetuada a deposição da camada de proteção de titânio. O titânio foi depositado através de feixe de eletrões (capítulo 4.1.2).

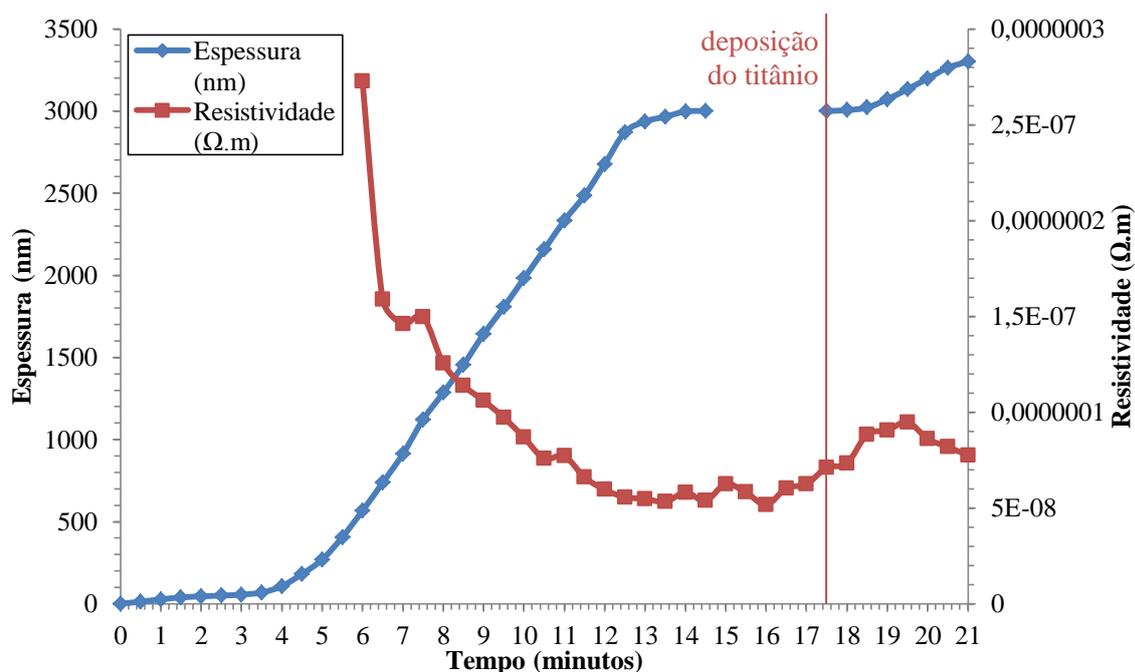


Gráfico 5-10: Evolução da espessura do filme de lítio com proteção para teste da proteção de titânio.

A evolução da espessura dos filmes encontra-se ilustrada no gráfico 5-10. A tabela 5-5 contém dados sobre a deposição do titânio.

Tabela 5-5: Dados importantes sobre a deposição do filme de titânio para ensaio do lítio com proteção de titânio em meio ambiente.

**Pressão inicial:**  $3,9 \times 10^{-6}$

**Taxa de deposição média:** 16,9 Å/s

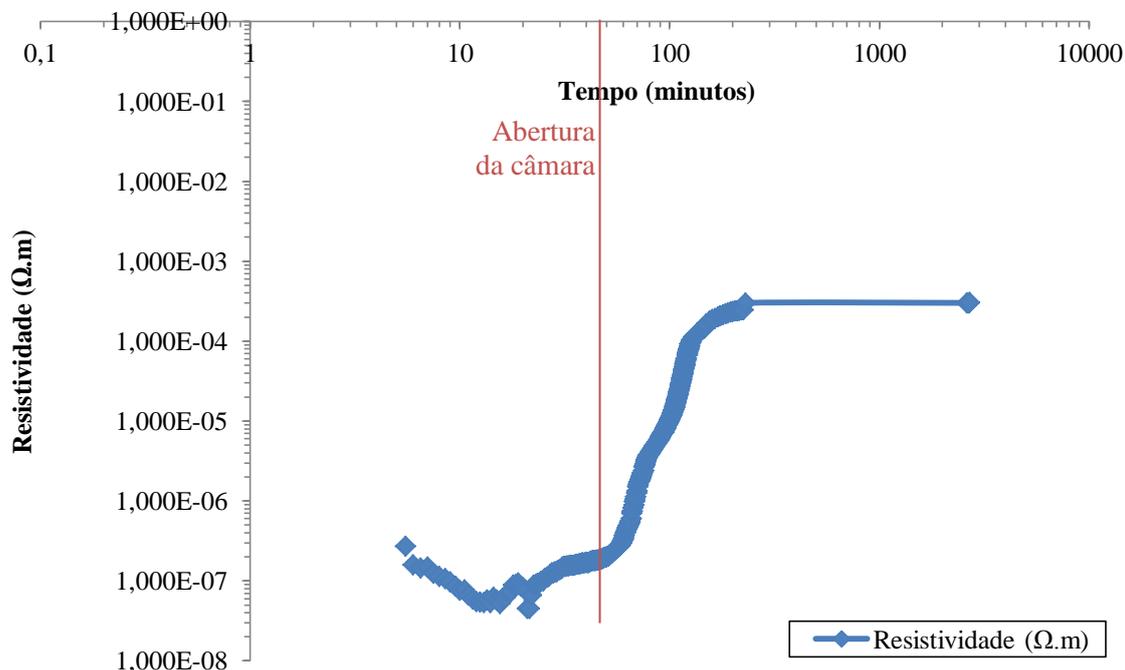
**Tempo de deposição:** 3 minutos e 30 segundos

**Espessura do filme:** 300 nm

Relativamente aos parâmetros utilizados no feixe de elétrons durante a deposição. A deposição foi efetuada a uma corrente de 50 mA sendo que foi alterada ao longo da deposição de forma a melhorar a taxa de deposição. A tensão utilizada no feixe foi 10 kV.

Efetuada as deposições necessárias, é iniciada a próxima fase do procedimento, que consiste em colocar a amostra em contacto direto com o meio ambiente com a finalidade de verificar o comportamento desta. Como é indicado no capítulo Recolha e Tratamento de Dados (capítulo 5.2) o valor da resistência foi medido periodicamente, e

posteriormente foi possível calcular a resistividade que o filme apresentou ao longo de todo processo. Sendo a distância entre contactos (comprimento) de 19,5 mm, sendo a largura do filme 14 mm, conhecida a espessura. Através das equações (2) e (3) foi calculada a resistividade em todos os pontos medidos e transformado num gráfico com a sua evolução (gráfico 5-11).



**Gráfico 5-11: Evolução da resistividade do filme de lítio com proteção de titânio.**

Analisando este gráfico é possível observar que quando a amostra entra em contacto com a atmosfera, o filme de lítio apresenta alterações na sua resistividade, mas ao contrário da amostra do teste Caracterização do Lítio no Meio Ambiente a resistividade, este apresenta um crescimento menos acentuado, principalmente a partir do 200º minuto.

Este resultado é importante na medida em que permite retirar a amostra do interior da câmara para efetuar outro tipo de testes, como por exemplo um teste a morfologia do filme de lítio, além de demonstrar que uma possível solução para o problema apresentado passa por este material. A aparência da amostra no final do teste era a esperada, ou seja um cinzento metálico, derivado do titânio (figura 5-7).



Figura 5-7: Lâmina com amostra de lítio com proteção de titânio testado em meio ambiente.

## 5.4.2. ENSAIO COM PROTEÇÃO DE OXINITRETO DE FOSFORO DE LÍTIO

Outro material a ser testado como proteção do lítio, é o oxinitreto de fosforo de lítio ou LiPON, devido a todas as propriedades citadas no capítulo Oxinitreto de Fosforo de Lítio (3.4.3.3), material sobejamente utilizado como eletrólito em baterias. Assim, seguindo os passos do teste anterior, foi utilizada uma lâmina com contactos já preparada para o efeito (capítulo 5.1). Sobre esta foi depositado o filme de lítio a ser testado. Este filme foi depositado através de evaporação térmica (capítulo 4.1.1), onde foi utilizada uma corrente de 150 A. A tabela 5-6 mostra os dados relevantes para deposição do filme de lítio.

Tabela 5-6: Dados sobre a deposição do lítio, para teste de proteção de oxinitreto de fosforo de lítio.

<b>Pressão inicial:</b> $6,0 \times 10^{-6}$ mbar
<b>Quantidade de Lítio:</b> 50 pellets
<b>Tempo de deposição:</b> 11 minutos e 30 segundos
<b>Taxa de deposição média:</b> 22 Å/s

Seguidamente foi depositado o filme de oxinitreto de fosforo e lítio. Este material é depositado através de pulverização catódica e para depositar este material foi utilizado um alvo de fosfato de lítio. Este processo é efetuado em ambiente controlado de azoto formando assim o composto pretendido. A Tabela 5-7 apresenta os dados relevantes sobre a deposição deste material.

**Tabela 5-7: Dados sobre a deposição do oxinitreto de fosforo e lítio, para ensaio de proteção.**

---

**Pressão inicial:**  $5,3 \times 10^{-6}$  mbar

---

**Pressão após azoto na câmara:**  $1,8 \times 10^{-4}$  mbar

---

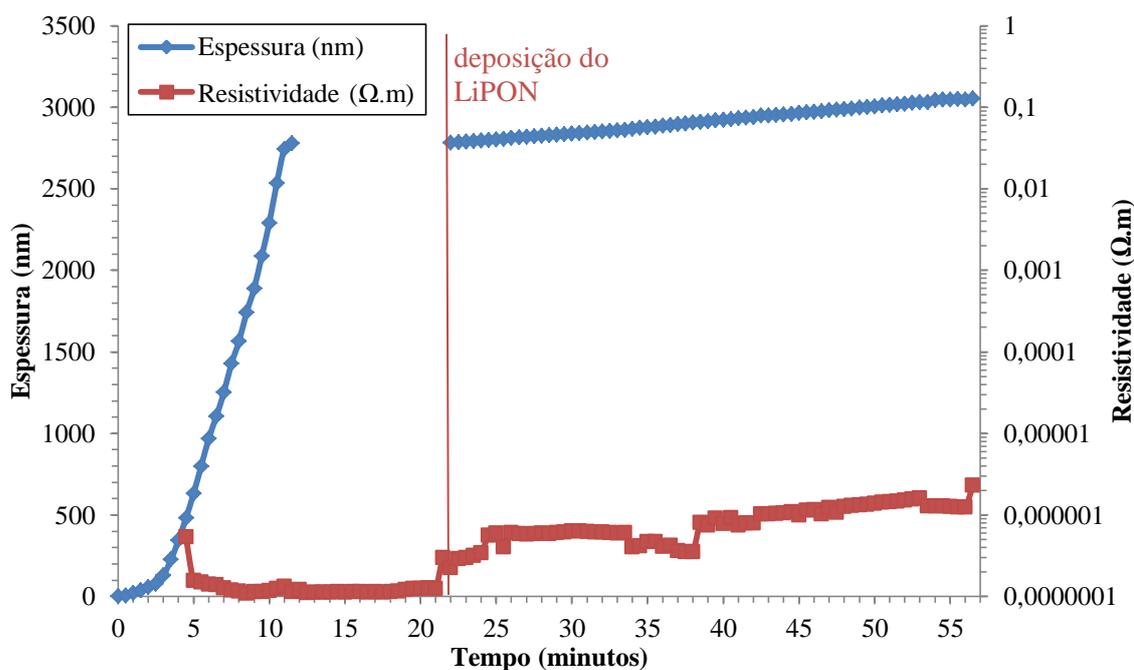
**Pressão durante a deposição:**  $5,0 \times 10^{-3}$  mbar

---

**Taxa de fluxo de azoto:** 20 SCCM

---

A evolução da espessura e da resistividade do filme de lítio durante a deposição, bem como a evolução da deposição do filme de LiPON estão ilustradas no gráfico 5-12.



**Gráfico 5-12: Evolução da espessura e resistividade do filme de lítio durante as deposições para teste da proteção de oxinitreto de fosforo e lítio.**

A deposição teve uma duração de 34 minutos, depositando um filme de 271,5 nm. Finda a deposição do filme de proteção iniciou-se uma nova fase, que é a colocação da amostra em contacto com o meio ambiente. Como referido anteriormente (capítulo 5.2), a medição da resistência do filme era medida periodicamente para posteriormente através das equações (2) e (3) ser calculado o valor da resistividade para cada ponto e construído um gráfico (gráfico 5-12) sobre a evolução da resistividade do filme de lítio.

No gráfico 5-12 é possível verificar um aumento da resistividade logo após o início da deposição do LiPON. Ou seja o filme começa a sofrer desde início, o que inviabiliza à partida a utilização desta proteção.

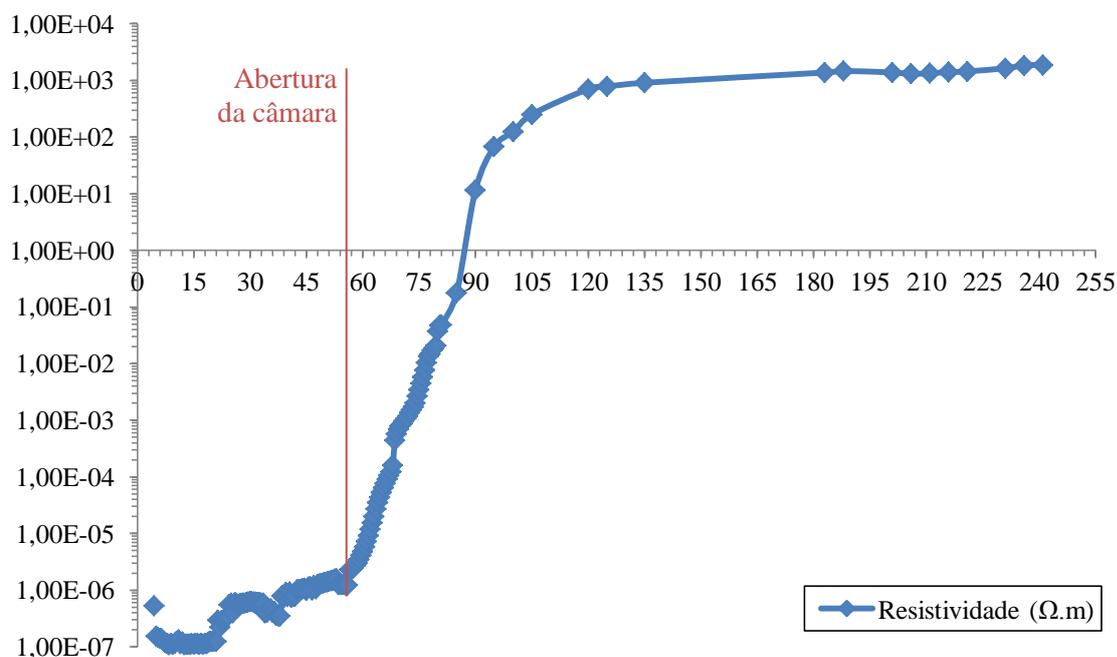


Gráfico 5-13: Evolução da resistividade do filme de lítio com proteção de oxinitreto de fosfato e lítio.

Como é possível verificar, novamente, a resistividade do filme de lítio aumenta exponencialmente aquando o seu contacto com o meio ambiente. Este resultado demonstra que a proteção de oxinitreto de fosforo e lítio não é eficaz para o efeito pretendido. Em termos de aparência física da amostra, esta apresenta uma transparência no filme de proteção através do qual é possível observar o filme de lítio, também apresenta pequenas quebras. Quanto ao filme de lítio, este apresenta uma cor cinza semelhante à figura 2-1.



Figura 5-8: Lâmina com amostra de lítio com proteção de oxinitreto de lítio testado em meio ambiente.

### 5.4.3. ENSAIO COM PROTEÇÃO DE FOSFATO DE LÍTIU

O fosfato de lítio surge como potencial proteção devido a todas as características citadas no LiPON. Este composto, em termos de proteção do lítio, é em tudo semelhante ao LiPON, mas não possui azoto, o que espera-se positivo visto que o azoto reage com o lítio. Para efetuar este teste foram utilizadas as lâminas com contactos preparadas previamente (capítulo 5.1). Sobre esta foi depositado um filme de lítio, por evaporação térmica, em condições semelhantes aos testes anteriores (tabela 5-8).

**Tabela 5-8: Dados sobre a deposição do lítio, para teste de proteção de fosfato de lítio.**

---

**Pressão inicial:**  $6,6 \times 10^{-6}$  mbar

---

**Quantidade de Lítio:** 50 pellets

---

**Tempo de deposição:** 11 minutos e 30 segundos

---

**Taxa de deposição média:**  $43.7 \text{ \AA/s}$

---

Após esta deposição, iniciou-se a deposição do filme de fosfato de lítio ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ). Esta deposição foi realizada através de pulverização catódica. Na tabela 5-9 encontram-se os dados relativos a deposição do filme de fosfato de lítio.

**Tabela 5-9: Dados sobre a deposição do fosfato de lítio, para ensaio de proteção.**

---

**Pressão inicial:**  $5,0 \times 10^{-6}$  mbar

---

**Pressão após argon na câmara:**  $5,4 \times 10^{-4}$  mbar

---

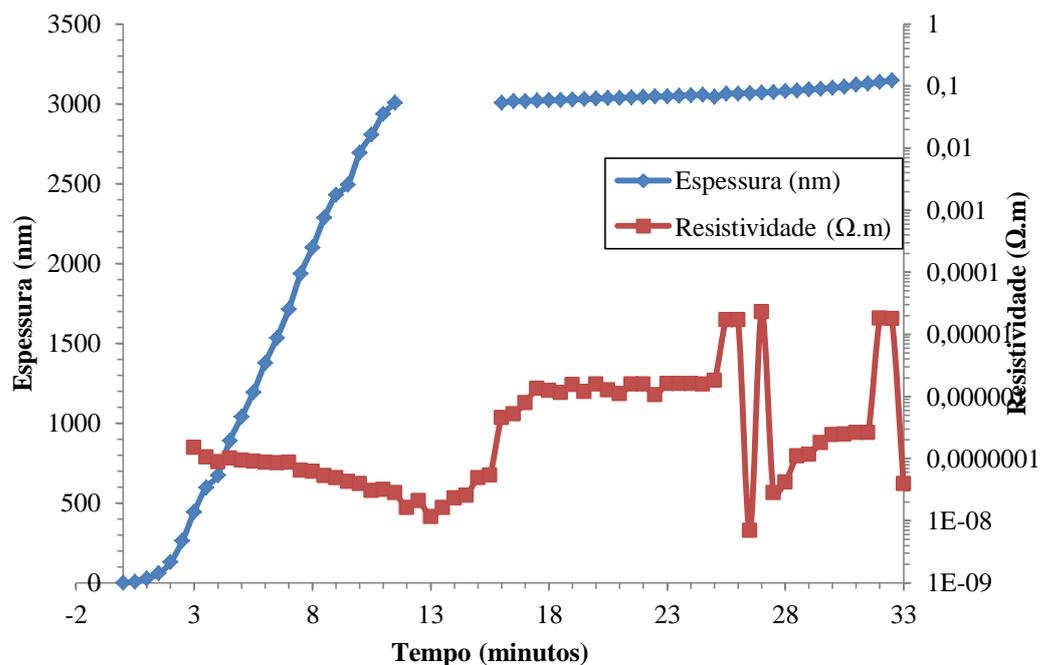
**Pressão durante a deposição:**  $5,0 \times 10^{-3}$  mbar

---

**Taxa de fluxo de argon:** 30 SCCM

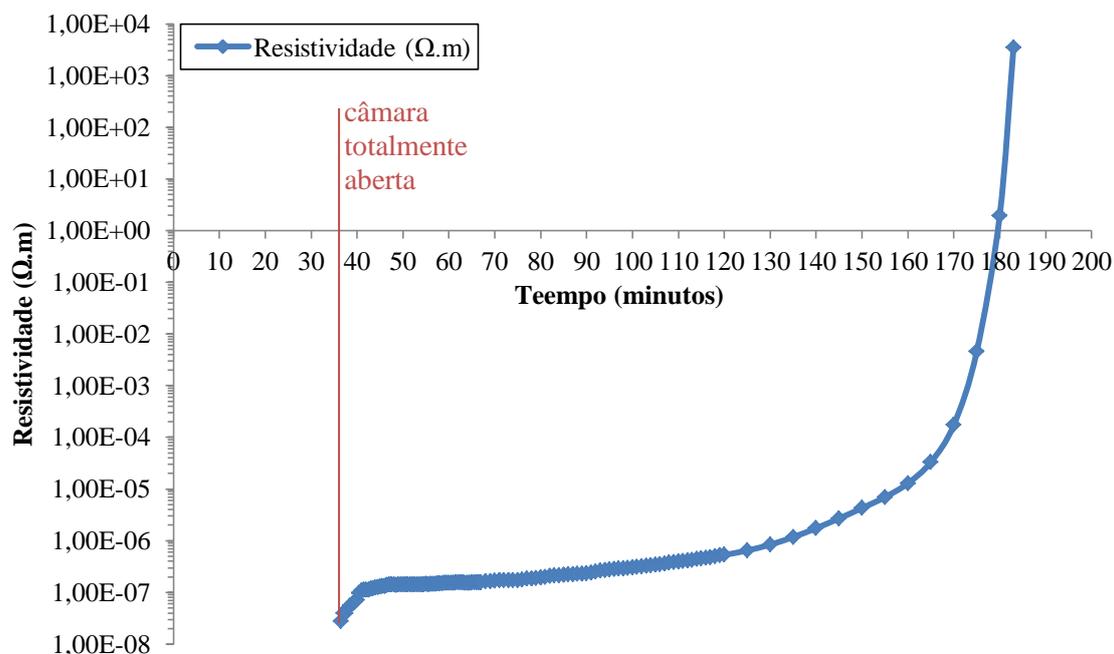
---

A evolução da espessura dos filmes e a evolução da respetiva resistividade do filme de lítio está ilustrada no gráfico 5-14.



**Gráfico 5-14: Evolução da espessura e resistividade do filme de lítio. Evolução da espessura do filme de fosfato de lítio.**

Imediatamente após o início da deposição do fosfato de lítio há um aumento da resistividade do filme de lítio. Este facto aponta para uma possível reacção com o fosfato de lítio. Após as deposições dos filmes de lítio e de fosfato de lítio, iniciou-se então a última fase do ensaio. Esta fase, a semelhança dos testes anteriores, consiste na colocação da amostra em contacto com o meio ambiente. O gráfico 5-15 ilustra a evolução da resistividade da amostra durante o contacto com o meio ambiente.



**Gráfico 5-15: Evolução da resistividade do filme de lítio com proteção de fosfato de lítio em contacto com o meio ambiente.**

À semelhança dos testes anteriores, a resistividade do filme de lítio aumentou exponencialmente. Este acontecimento é mais uma razão que leva a exclusão do fosfato de lítio como proteção do lítio.

#### 5.4.4. ENSAIO COM PROTEÇÃO DE NITRETO DE TITÂNIO

O nitreto de titânio é outro dos materiais pensados para esta função. Esta escolha foi tomada depois de analisadas as características do composto, associadas à não reação do titânio com o lítio. Este ensaio tem um fator que pode excluir esta proteção, que é o facto da reação do lítio com o azoto.

Para a realização deste teste foram utilizadas lâminas com contactos previamente preparadas (capítulo 5.1). Sobre estas foi depositado, por evaporação térmica, um filme de lítio. Os dados relevantes para a realização desta deposição estão descritos na tabela 5-10.

**Tabela 5-10: Dados sobre a deposição do lítio, para ensaio com proteção de nitreto de titânio.**

---

**Pressão inicial:**  $4,5 \times 10^{-6}$  mbar

---

**Quantidade de Lítio:** 50 pellets

---

**Tempo de deposição: 12 minutos**

**Taxa de deposição média: 40,6 Å/s**

Após a deposição do lítio, foi depositado o filme de nitreto de titânio. Esta deposição foi efetuada por pulverização catódica e para a formação do composto desejado foi necessário a utilização do azoto.

**Tabela 5-11: Dados sobre a deposição nitreto de titânio, para ensaio de proteção.**

**Pressão inicial:**  $4,3 \times 10^{-6}$  mbar

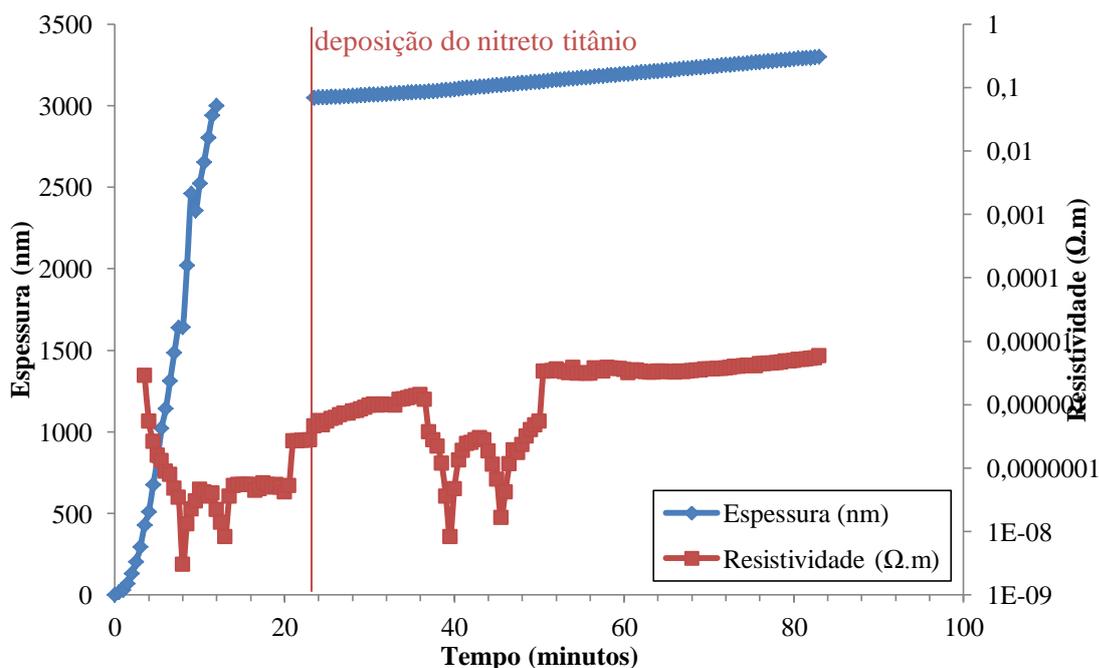
**Pressão após azoto e argon na câmara:**  $5,0 \times 10^{-3}$  mbar

**Pressão durante a deposição:**  $5,0 \times 10^{-3}$  mbar

**Taxa de fluxo de argon:** 20 SCCM

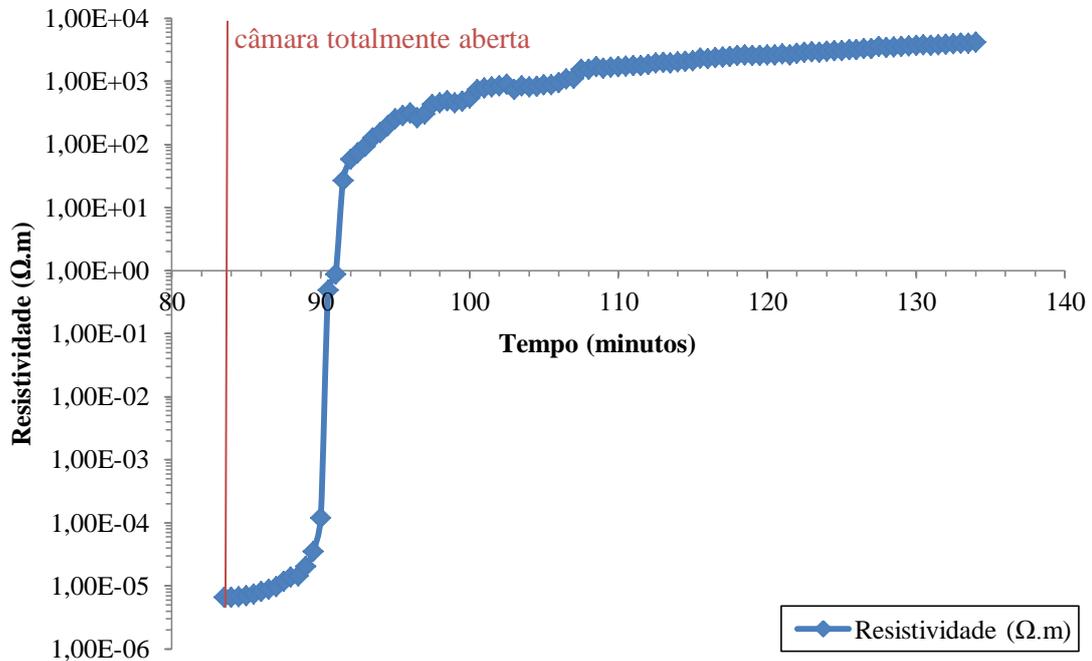
**Taxa de fluxo de lítio:** 10 SCCM

O gráfico 5-16 ilustra a evolução das deposições dos filmes de lítio e nitreto de titânio, bem como a evolução da resistividade do filme de lítio durante este processo.



**Gráfico 5-16: Evolução da espessura e resistividade do filme de lítio. Evolução da espessura do filme de nitreto de titânio.**

No gráfico 5-16 a medida em que ia ser depositada a proteção, a resistividade não estabiliza. É um indicador que a proteção não vai ser muito eficaz. A próxima fase do ensaio é verificar a reação da amostra quando colocada em contacto com o meio ambiente. Esta reação está ilustrada no gráfico seguinte (gráfico 5-17).



**Gráfico 5-17: Evolução da resistividade do filme de lítio com proteção de nitreto de titânio em contacto com o meio ambiente.**

O filme de lítio tornou-se resistivo logo após o contacto com o meio ambiente. Este facto veio corroborar o facto de a proteção de nitreto de titânio não efetuar a proteção necessária. A aparência da amostra no final do ensaio está ilustrada na figura 5-9.



**Figura 5-9: Lâmina com amostra de lítio com proteção de nitreto de titânio testado em meio ambiente.**

### 5.4.5. COMPARAÇÃO ENTRE ENSAIOS COM PROTEÇÃO DE CAMADA SIMPLES

Depois de testados quatro materiais diferentes para a proteção do lítio pode afirmar-se que apenas o titânio efetua alguma proteção ao filme de lítio. Comparando os ensaios a partir do momento em que a amostra foi colocada no meio ambiente. Foi então construído o gráfico para ilustrar esta situação para uma melhor comparação.

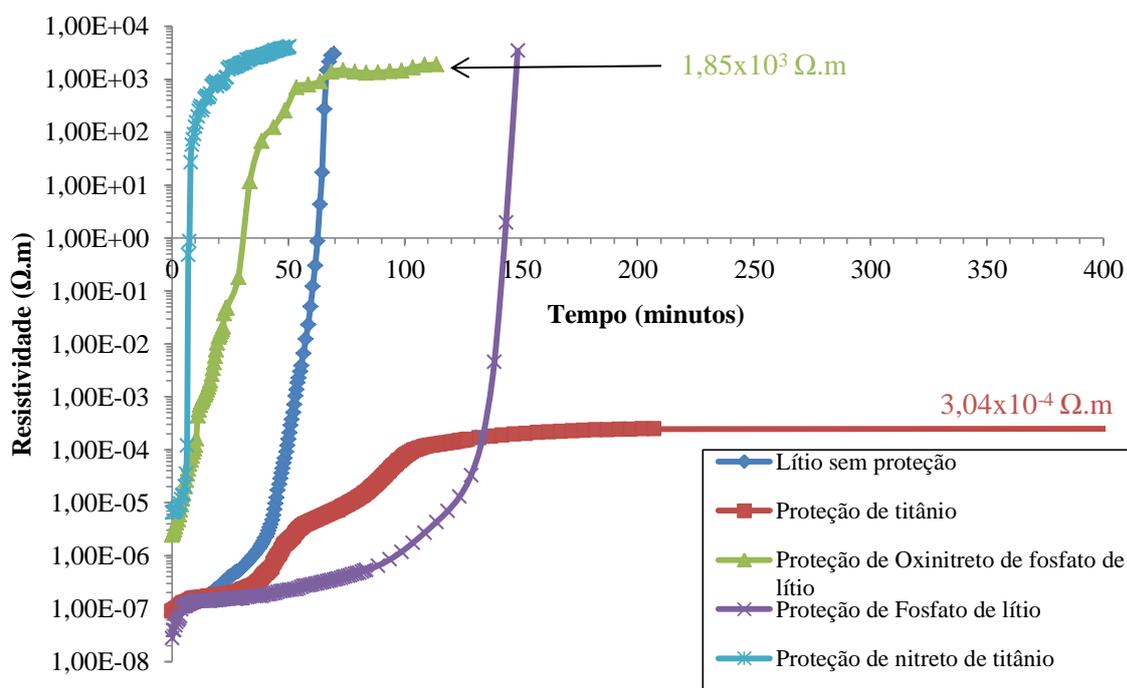


Gráfico 5-18: Comparação entre os testes de proteção com camada simples.

Analisando o gráfico verifica-se que as proteções do oxinitreto de fosfato de lítio e do nitreto de titânio provocam um aumento na resistividade mais rápido do que o lítio sem proteção. Isto pode dever-se ao facto de ambos os compostos necessitarem de ambiente de azoto para a deposição e possuírem azoto na sua constituição aliada à temperatura atingida durante o processo de pulverização catódica. Por outro lado tem-se a proteção de fosfato de lítio que, nos primeiros minutos de contacto, atrasa o aumento da resistividade no filme de lítio. Finalmente a proteção de titânio provoca um aumento inicial da resistividade, mas consegue manter a resistividade estável ao longo do tempo.

## 5.5. CARACTERIZAÇÃO DE PROTEÇÃO MULTICAMADA

Analisados os resultados das proteções simples surgiu a ideia de depositar mais de que um filme, de modo a que as imperfeições ou lacunas dos primeiros filmes fossem corrigidas efetuando assim um isolamento melhor. No seguimento dos resultados anteriores e verificando que o titânio foi a proteção mais consistente ao longo do intervalo de tempo, efetuou-se um ensaio com multicamadas de titânio (capítulo 5.5.1). Após a comparação dos quatro ensaios com proteção de camada simples verificando-se que o fosfato de lítio efetuava uma boa proteção nos primeiros momentos de contacto com a atmosfera e o titânio efetuava uma boa proteção a longo prazo, efetuou-se assim um ensaio com filmes de fosfato de lítio e filmes de titânio intercalados (capítulo 5.5.2).

### 5.5.1. ENSAIO COM TRÊS FILMES DE TITÂNIO

Com este teste pretende-se verificar a consistência dos resultados obtidos no teste de camada simples e acrescentar o conceito multicamada no auxílio da proteção do lítio.

Para a realização foram necessárias lâminas com contactos previamente preparadas (capítulo 5.1). Sobre estas lâminas foi depositado um filme de lítio através de evaporação térmica (capítulo 4.1.1). A tabela 5-12 mostra os dados mais importantes sobre a deposição deste filme.

**Tabela 5-12: Dados sobre a deposição do lítio, para ensaio de proteção de multicamada de titânio**

---

**Pressão inicial:**  $9,4 \times 10^{-6}$  mbar

---

**Quantidade de Lítio:** 50 pellets

---

**Tempo de deposição:** 14 minutos e 30 segundos

---

**Taxa de deposição média:** 34,7 Å/s

---

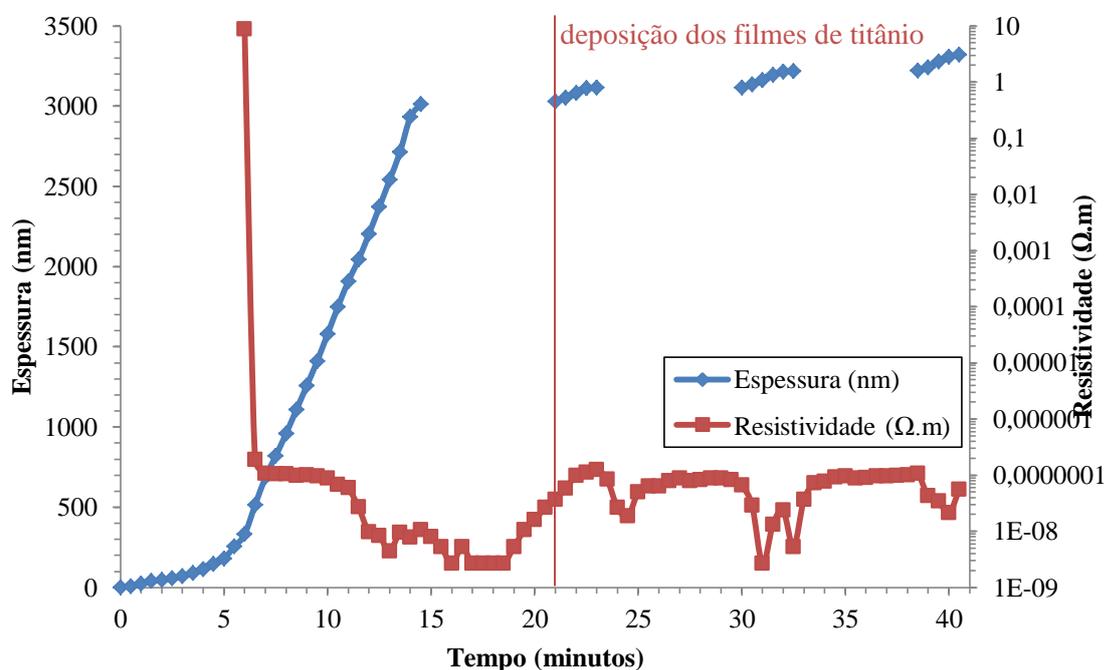
Finda a deposição do lítio, iniciou-se a deposição das camadas de titânio. As camadas de 100 nm de titânio foram depositadas com intervalos de cinco minutos permitindo a cristalização entre os filmes. Estas deposições foram efetuadas por feixe de

eletrões (capítulo 4.1.2), utilizando uma corrente de 50 mA e uma tensão de 10 kV. Na tabela 5-13 estão descritos dados relativamente as deposições de cada filme de titânio.

**Tabela 5-13: Dados sobre a deposição dos filmes de titânio para teste de proteção de multicamada de titânio.**

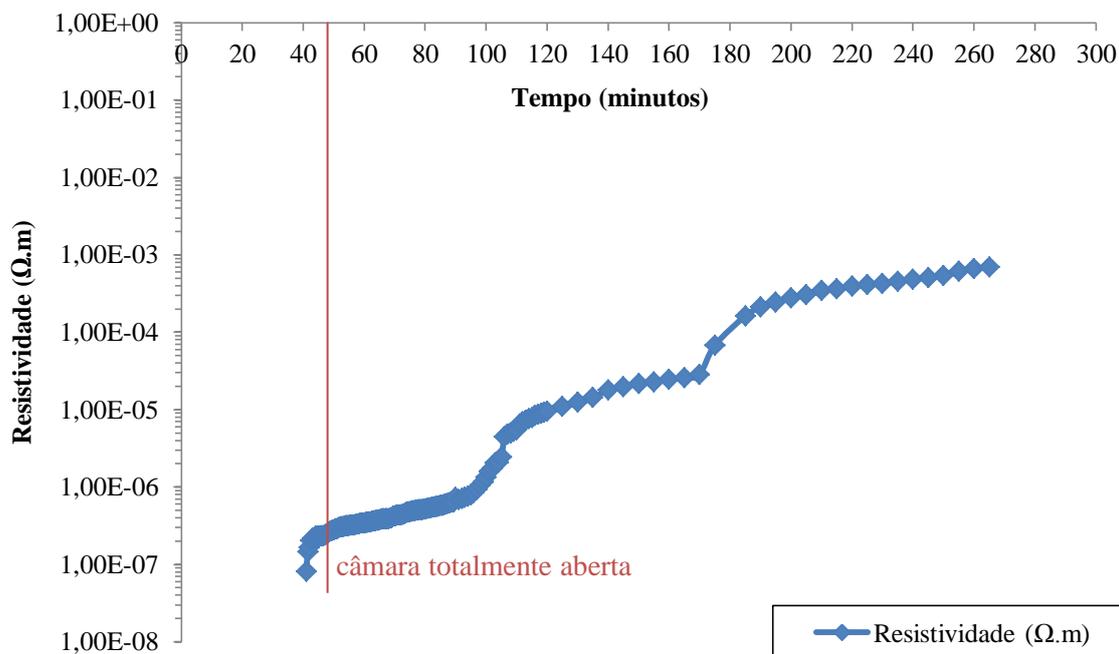
	1º Filme de titânio	2º Filme de titânio	3º Filme de titânio
<b>Pressão inicial:</b>	$8.1 \times 10^{-6}$ mbar	$4,5 \times 10^{-6}$ mbar	$4,1 \times 10^{-6}$ mbar
<b>Tempo de deposição:</b>	2 minutos	2 minutos e 30 segundos	2 minutos

Durante a deposição foram recolhidos, periodicamente, os dados sobre a resistência do filme de lítio para ser possível efetuar o cálculo da resistividade. O gráfico 5-19 apresenta a evolução da espessura dos filmes constituintes desta amostra e também apresenta a evolução da resistividade durante este processo.



**Gráfico 5-19: Evolução da espessura e resistividade do filme de lítio. Evolução da espessura dos filmes de titânio.**

Após a deposição dos filmes constituintes da amostra destinada a este ensaio, foi iniciada a ultima etapa do ensaio, que consiste em colocar a amostra em contacto com o meio ambiente. O gráfico 5-20 ilustra a evolução da resistividade do filme de lítio ao longo desta fase.



**Gráfico 5-20: Evolução da resistividade do filme de lítio com proteção de multicamada de titânio após contacto com meio ambiente.**

Analisando o gráfico 5-20 pode afirmar-se que a proteção efetuada pelo titânio apresenta os melhores resultados obtidos de entre todos os materiais ensaiados.. Embora apresente alguns degraus de subida, a resistividade, nunca chega a atingir os valores que atinge quando não tem proteção. A aparência da amostra deste ensaio, no final do teste, encontra-se ilustrada na figura 5-10.



**Figura 5-10: Lâmina com amostra de lítio com proteção de multicamada de titânio testado em meio ambiente.**

## **5.5.2. ENSAIO COM FILMES INTERCALADOS DE TITÂNIO E FOSFATO DE LÍTIO**

Analisados os resultados das camadas simples de proteção ao lítio concluímos que, por um lado o fosfato de lítio inibe o aumento da resistividade do filme de lítio nos

instantes iniciais de contacto com o meio ambiente. Por outro lado o titânio inibe o aumento da resistividade a longo prazo. Procedeu-se então a um ensaio que englobasse ambos os materiais aproveitando para conseguir uma proteção melhorada em todos os momentos. Foi criado um conjunto intercalado de filmes de fosfato de lítio e filmes de titânio.

Para a realização deste ensaio foi necessário as lâminas com contactos previamente preparadas. Sobre estas foi depositado um filme de lítio para testar. Esta deposição foi efetuada através de evaporação térmica. Na tabela 5-14 estão contidos os dados mais importantes sobre este processo.

**Tabela 5-14: Dados sobre a deposição do lítio, para ensaio de proteção de multicamada fosfato de lítio e de titânio.**

<b>Pressão inicial:</b> $5.2 \times 10^{-6}$ mbar
<b>Quantidade de Lítio:</b> 50 pellets
<b>Tempo de deposição:</b> 12 minutos e 30 segundos
<b>Taxa de deposição média:</b> 50 Å/s

Concluída a deposição do filme de lítio, iniciou-se a segunda fase do ensaio. Esta fase consiste em depositar filmes intercalados de fosfato de lítio e filmes de titânio. Nas tabelas seguintes estão os dados relativos as seis deposições de filmes constituintes desta multicamada de proteção. O fosfato de lítio foi depositado por pulverização catódica, e para tal o ambiente dentro da câmara era constituído por argon que foi introduzido a taxa de 30 SCCM. Na tabela 5-15 estão descritos os dados referentes as deposições dos filmes de fosfato de lítio.

**Tabela 5-15: Dados sobre a deposição dos filmes de fosfato de lítio para teste de proteção de multicamada de fosfato de lítio e de titânio.**

	<b>1º Filme de LiPON</b>	<b>2º Filme de LiPON</b>	<b>3º Filme de LiPON</b>
<b>Pressão inicial:</b>	$4,3 \times 10^{-6}$ mbar	$3,5 \times 10^{-6}$ mbar	$3,3 \times 10^{-6}$ mbar
<b>Pressão após azoto na câmara:</b>	$5,1 \times 10^{-4}$ mbar	$4,9 \times 10^{-4}$ mbar	$4,7 \times 10^{-4}$ mbar
<b>Pressão durante a deposição</b>	$5,3 \times 10^{-3}$ mbar	$5,3 \times 10^{-3}$ mbar	$5,0 \times 10^{-3}$ mbar

<b>Tempo de deposição:</b>	11 minutos e 30 segundos	8 minutos	5 minutos
----------------------------	--------------------------	-----------	-----------

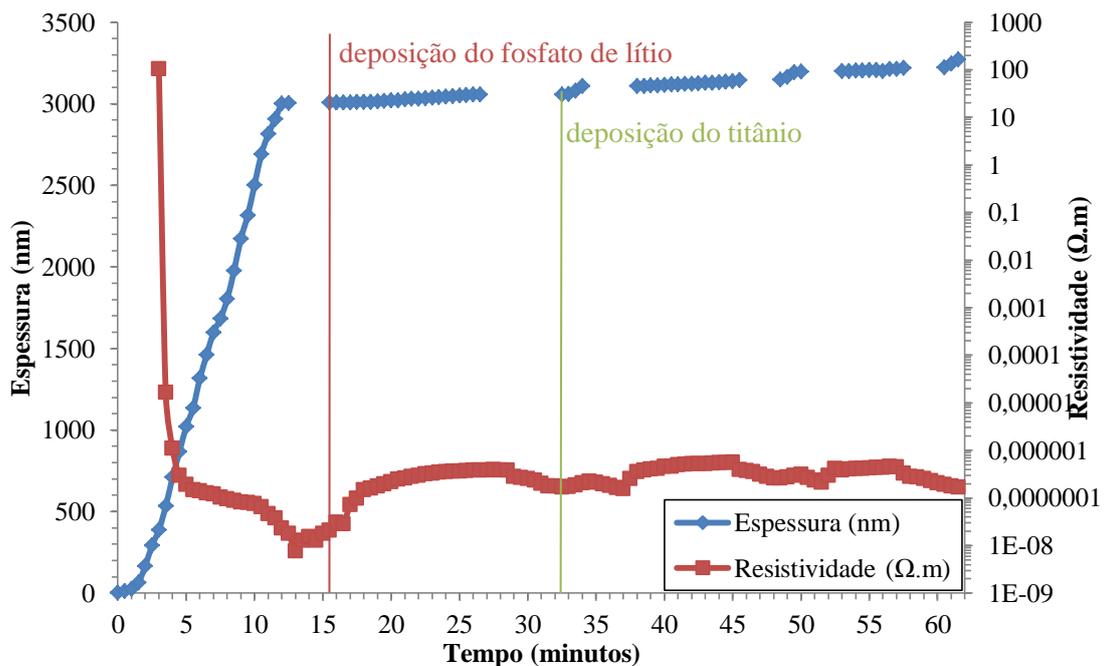
O titânio foi depositado por feixe de elétrons. E os parâmetros manipulados foram a tensão, 10 kV e a corrente, 50 mA.

Na tabela 5-16 encontram-se dados relativos a deposição dos três filmes constituintes da multicamada de fosfato de lítio e titânio.

**Tabela 5-16: Dados sobre a deposição dos filmes de titânio para teste de proteção de multicamada de fosfato de lítio e de titânio.**

	1º Filme de titânio	2º Filme de titânio	3º Filme de titânio
<b>Pressão inicial:</b>	$6,3 \times 10^{-6}$ mbar	$7,0 \times 10^{-6}$ mbar	$2,7 \times 10^{-6}$ mbar
<b>Tempo de deposição:</b>	2 minutos	2 minutos	2 minutos
<b>Taxa de deposição:</b>	3 Å/s	4.5 Å/s	5.1 Å/s

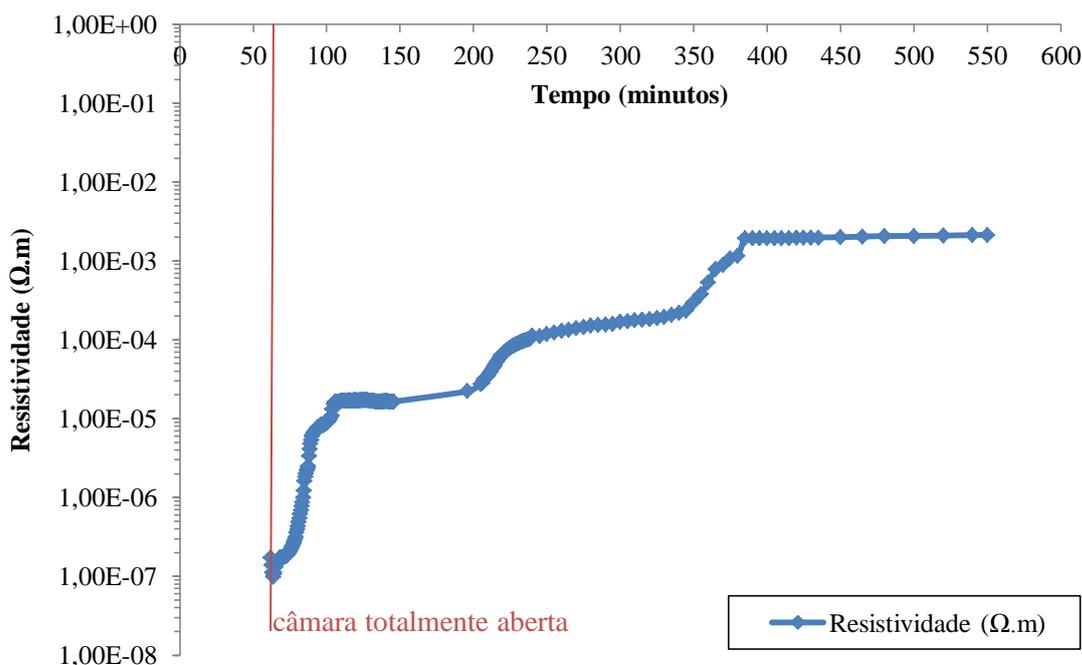
O gráfico 5-21 ilustra a evolução das espessuras dos filmes depositados, bem como a evolução da resistividade do filme de lítio ao longo do processo de deposição.



**Gráfico 5-21: Evolução da espessura e resistividade do filme de lítio. Evolução da espessura dos filmes de fosfato de lítio e dos filmes de titânio.**

A resistividade sofria ligeiros aumentos aquando da deposição do fosfato de lítio, este facto pode dever-se a temperatura a qual se encontrava o lítio durante as deposições por pulverização catódica. O plasma é formado muito próximo do substrato logo a temperatura da amostra aumenta o que pode influenciar a resistividade. Também pode ser verificado que não ocorrem reações aparentes entre os filmes de proteção e o filme de lítio, a resistividade mantém-se em níveis baixos.

Logo após a finalização das deposições inicia-se a fase final, onde a amostra é sujeita ao contacto com a atmosfera. No gráfico 5-22 possível verificar a evolução da resistividade do filme de lítio durante esta fase.



**Gráfico 5-22: Evolução da resistividade do filme de lítio com proteção de multicamada de fosfato de lítio e titânio após contacto com meio ambiente.**

Analisando o gráfico 5-22 podemos observar que quando a câmara fica aberta completamente há um aumento exponencial da resistividade do filme de lítio. Pode afirmar-se também que não chega a níveis tao altos como em ensaios anteriores, mas o resultado esperado não coincide com o resultado obtido. Para finalizar podemos também afirmar que a proteção é efetuada em parte pois a resistividade nunca chega a atingir o *overload* do multímetro durante o intervalo de tempo medido.

### 5.5.3. COMPARAÇÃO ENTRE ENSAIOS COM PROTEÇÃO MULTICAMADA

Após a conclusão dos ensaios multicamada foram comparados os resultados obtidos nos ensaios multicamada com os resultados obtidos no teste do lítio sem proteção. No Gráfico 5-23 está ilustrada uma comparação entre os ensaios com diferentes configurações multicamada e ensaio do lítio sem proteção.

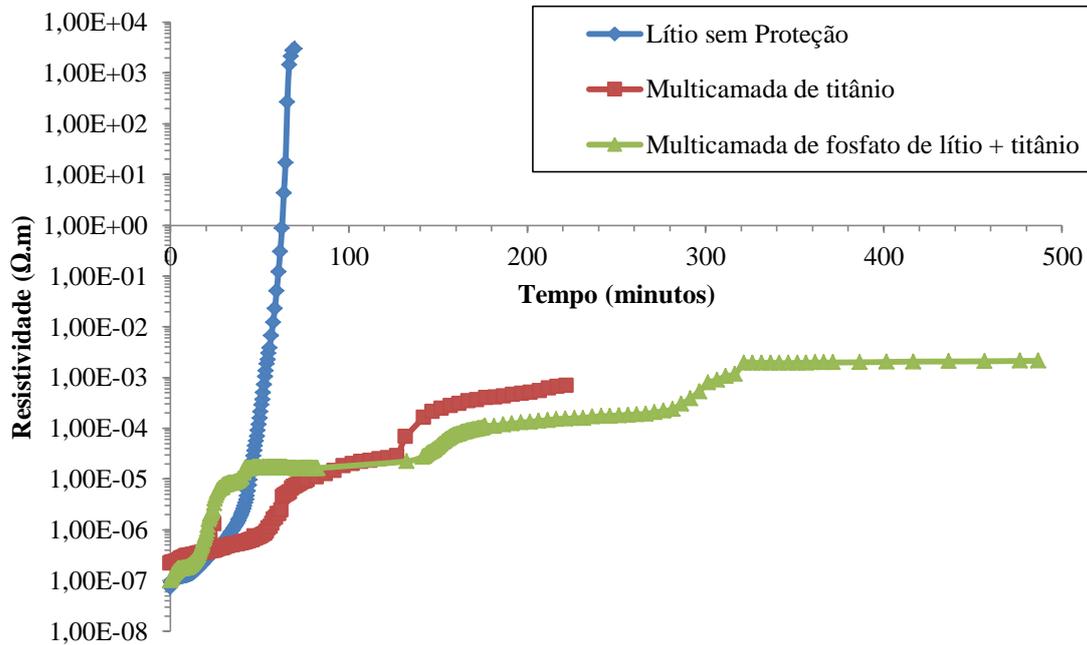


Gráfico 5-23: Comparação entre os testes de proteção com multicamada.

Comparando os resultados dos dois ensaios com multicamada de proteção ao lítio, podemos afirmar que ambas as configurações efetuaram proteção e impediram a oxidação do lítio. Em termos de resistividade do lítio podemos afirmar que a diferença entre as proteções encontra-se nos primeiros 100 minutos de contacto da amostra com o meio ambiente. A multicamada de titânio aproximadamente exponencial e a multicamada de fosfato de lítio e titânio apresenta um crescimento logarítmico. Após o 100º minuto ambas as proteções apresentam um comportamento igual.



## 6. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

Neste capítulo consta um resumo de todos os aspetos a reter de todo o projeto. Conta com dois subcapítulos onde são realçados os aspetos importantes no que se refere à proteção do ânodo de lítio, proteção geral da bateria. Para finalizar tem ainda um subcapítulo onde está descrito algumas ideias para desenvolvimento futuro deste tema.

### 6.1. CONCLUSÃO

Este trabalho tinha como objetivo investigação de materiais que permitissem a proteção de uma bateria de lítio em filme fino construída através de técnicas PVD, Estudados alguns materiais com características para o efeito pretendido verificou-se que, a proteção teria de ser dividida devido às características reativas do lítio com os materiais de proteção. Assim, tinha-se uma proteção do lítio cujo objetivo era impedir o contacto do lítio com a atmosfera, impedido a oxidação e assegurando a integridade do material. E tinha-se a proteção geral da bateria que consiste em conferir uma maior robustez e segurança a toda a bateria.

#### 6.1.1. PROTEÇÃO DO LÍTIO

Depois da divisão de proteções, esta parte tornou-se no principal objetivo a cumprir. Conseguindo uma proteção do lítio seria mais fácil proteger totalmente a bateria, pois os requisitos para a proteção geral eram maioritariamente impostos pelas características do lítio. Assim para este tipo de proteção foram elaborados ensaios aos materiais titânio, oxinitreto de fosforo de lítio, fosfato de lítio e nitreto de titânio.

O titânio, material utilizado nos contactos da bateria, apesar de não travar o aumento inicial da resistividade preveniu a oxidação do lítio mantendo o valor da resistividade a rondar os  $3,04 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$  quando o teste já contava com mais de 48 horas de duração.

O oxinitreto de fosforo de lítio, material utilizado no eletrólito da bateria, revelou não efetuar proteção pois em 241 minutos de teste, a resistividade atingiu  $1,88 \times 10^3 \Omega \cdot m$ .

Isto deve-se ao facto de este composto ter azoto na sua constituição, e o azoto provocar reação aquando do seu contacto com lítio.

O fosfato de lítio demonstrou efetuar a melhor proteção testada mas apenas nos 100 minutos iniciais de contacto com o meio ambiente. Após o 100º minuto a resistividade aumentou repentinamente e 83 minutos depois atingiu o *overload* do multímetro em termos de resistência, o que equivale a uma resistividade de  $3,47 \times 10^3 \Omega \cdot m$ .

O nitrato de titânio, material usado no revestimento de vários dispositivos em várias áreas, demonstrou não efetuar uma proteção eficiente pois em 134 minutos de ensaio, quando a câmara ficou totalmente aberta o valor da resistividade já se encontrava acima da resistividade recolhida no teste do lítio sem proteção no mesmo período de tempo. Após 50 minutos de contacto direto com o meio ambiente, a resistividade atingiu o seu máximo,  $4,13 \times 10^3 \Omega \cdot m$ . De salientar que este composto também possui azoto na sua constituição, ou seja o filme de lítio desta amostra reagiu com o azoto durante e após deposição.

Após os resultados obtidos nos testes com camada simples avançou a ideia de conjugar características de vários materiais ou de vários filmes do mesmo material colmatando erros ou lacunas existentes nos filmes anteriores. Surgiram então os ensaios multicamada de titânio e fosfato de lítio intercalado titânio. A proteção com multicamada de titânio surgiu com o intuito de melhorar os resultados obtidos com este material em camada simples. Ou seja os filmes posteriores de titânio iriam colmatar algumas lacunas que poderiam ter acontecido nos filmes anteriores.

Este ensaio teve a duração de 245 minutos atingindo o valor de  $6,96 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$  valor de grandeza igual ao obtido no ensaio de camada simples de titânio.

A proteção com multicamada de fosfato de lítio e titânio surgiu devido aos resultados dos testes de camada simples. Assim pretendia-se que o fosfato garantisse um atraso no aumento da resistividade nos instantes iniciais, e o titânio garantisse a baixa resistividade a longo prazo. O resultado revelou que a amostra sofreu um aumento de resistividade nos momentos iniciais do contacto com o meio ambiente. Este ensaio teve a duração de 550 minutos e a resistividade atingiu o valor  $2,13 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$ . Valor que ultrapassa os resultados obtido com os testes de titânio apenas.

Analisados os testes pode concluir-se que as proteções com azoto na sua constituição não desempenharam esse efeito devido à reação com o lítio. A proteção do

filme de lítio passará pelo uso de titânio, pois foi o material que demonstrou mais consistência durante os ensaios.

**Tabela 6-1: Tabela resumo dos resultados de todos os ensaios.**

<b>Ensaio</b>	<b>Resistividade máxima (<math>\Omega \cdot m</math>)</b>	<b>Duração do contacto com o meio ambiente. (minutos)</b>
Lítio sem proteção	$3,00 \times 10^3$	487
Proteção de titânio	$3,04 \times 10^{-4}$	2862
Proteção de oxinitreto de fosforo de lítio	$1,88 \times 10^3$	114
Proteção de fosfato de lítio	$3,47 \times 10^3$	149
Proteção de Nitreto de titânio	$4,13 \times 10^3$	50
Proteção de Multicamada de titânio	$6,96 \times 10^{-4}$	220
Proteção de Multicamada de titânio e fosfato de lítio	$2,13 \times 10^{-3}$	550

## 6.1.2. PROTEÇÃO GERAL DA BATERIA

Relativamente a esta proteção, as conclusões são apenas teóricas, pois devido a falta de tempo e avanço nos resultados, não foi possível efetuar prática. Assim sendo, dos materiais sugeridos, nitreto de silício e o parylene, pode concluir-se que devido na impossibilidade de deposição do parylene sem retirar a amostra do vácuo este fica mais afastado como proteção. Relativamente ao nitreto de silício pode afirmar-se que é a hipótese mais forte para o efeito. E este material é possível de ser depositado por técnicas *PVD*, mais precisamente por pulverização catódica, isto permite manter a amostra dentro da câmara de deposição durante todo o processo de deposição das proteções.

## 6.2. TRABALHO FUTURO

Relativamente à continuação do estudo da proteção do lítio sugere-se uma maior exploração do facto do titânio efetuar uma proteção. Este facto pode ser aproveitado para uma análise pormenorizada a morfologia do lítio, para perceber melhor o que acontece ao longo do tempo em que este oxida.

Sugere-se também uma otimização no ensaio do titânio. Nos testes utilizados a parte lateral dos filmes de lítio, ainda que pequena, esteve sempre exposta ao meio ambiente.

Deve efetuar-se mais testes com multicamada, em que pode testar-se o titânio combinado com os materiais já testados em camada simples, oxinitreto de fosforo de lítio e nitreto de titânio, além de outros materiais como o nitreto de silício. Neste ensaio o titânio teria de ser depositado primeiro devido a impossibilidade de contacto destes com o lítio.

Outra proposta para trabalho futuro é fabrico de uma bateria com a proteção do titânio, já estudada, para que possa ser determinado o valor de resistividade a partir do qual o lítio fica inutilizado na bateria.

Relativamente a proteção geral da bateria penso que o nitreto de silício deve ser a primeira aposta devido as suas características salientadas neste documento e também por ser possível de depositar sem retirar a amostra da câmara de deposição, o que torna o processo mais rápido e menos dispendioso.

Sugere-se também um acompanhamento da evolução das técnicas de deposição do parylene, pois este material possui as características necessárias para a resolução do problema.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] J. F. Ribeiro, “Deposição e caracterização de filmes finos para baterias de lítio em estado sólido,” Universidade do Minho, 2010.
- [2] R. A. S. G. Batista, “Fabrico e Caraterização de Baterias Recarregáveis de Lítio em Estado Sólido,” Universidade do Minho, 2011.
- [3] B. Scrosati, “History of lithium batteries,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, pp. 1623–1630, May 2011.
- [4] I. Buchmann, *Batteries in a portable world*, Second Edi. Cadex Electronics Inc., 1997.
- [5] A. J. Appleby, “From Sir William Grove to today: fuel cells and the future,” *Journal of Power Sources*, vol. 29, no. 1–2, pp. 3–11, 1990.
- [6] C. C. Davidson and G. De Prévile, “The future of high power electronics in Transmission and Distribution power systems,” in *Power Electronics and Applications 2009 EPE09 13th European Conference on*, 2009, pp. 1–14.
- [7] R. Moshtev and B. Johnson, “State of the art of commercial Li ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 91, no. 2, pp. 86–91, 2000.
- [8] M. Armand, “Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries,” *Nature*, vol. 414, no. November, pp. 359–367, 2001.
- [9] “Energizer.” [Online]. Available: <http://www.energizer.com/learning-center/Pages/battery-history.aspx>. [Accessed: 20-Jun-2012].
- [10] Mobe.e, “Mobe.e - Mobilidade Elétrica.” [Online]. Available: <http://www.mobie.pt/>. [Accessed: 05-Oct-2001].
- [11] N. J. Dudney, “Thin Film Micro-Batteries,” *Electrochemical Society Interface*, pp. 44–48, 2008.
- [12] A. Patil, V. Patil, D. Wook Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik, and S.-J. Yoon, “Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries,” *Materials Research Bulletin*, vol. 43, no. 8–9, pp. 1913–1942, Aug. 2008.
- [13] “Infinite Power Solutions.” [Online]. Available: <http://www.infinitepowersolutions.com/>. [Accessed: 20-Jun-2012].
- [14] “Cymbet.” [Online]. Available: <http://www.cymbet.com/>. [Accessed: 20-Jun-2012].

- [15] “Solicore.” [Online]. Available: <http://www.solicore.com/default.asp>. [Accessed: 20-Jun-2012].
- [16] R. E. Krebs, *Our Earth 's Chemical Elements : A Reference The History and Use of Our Earth 's Chemical Elements*, Second. Greenwood Press, 2006.
- [17] J. Bates, N. J. Dudney, and K. A. Weatherspoon, “US Patent - Packing materials for Thin Films Lithium Batteries .pdf,” U.S. Patent 5.561.0041996.
- [18] “Parylene Conformal Coating Specifications & Properties,” *Screening*, 2009.
- [19] E. M. Esposito, “Realization and Characterization of silicon nitride thin films embedding Si nanoparticles,” Università degli Studi di Napoli Federico II.
- [20] P. Alpuim, L. M. Gonçalves, E. S. Marins, T. M. R. Viseu, S. Ferdov, and J. E. Bourée, “Deposition of silicon nitride thin films by hot-wire CVD at 100 °C and 250 °C,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 12, pp. 3503–3506, Apr. 2009.
- [21] W.-S. K. Y.-E. Sung, “Growth Mechanism of Lithium Phosporus Oxynitride(Lipon) by Rf Magnetron Sputter,” p. 5, 1993.
- [22] C. Chambers, S. C. Master, and A. K. Holliday, *Modern inorganic chemistry*. Londres: Butterworth & Co., 1975.
- [23] D. Q. Santos and D. F. Vieira, “Determinação do coeficiente de Expansão Térmica Ddo Biodisel e seu Impactos no Sistema de Medição Volumétrico,” vol. 35, pp. 107–112, 2010.
- [24] T. Frank and G. Jr., “The Apparent Molal Expansibility of Electrolytes and the Coefficient of Expansibility (Thermal Expansion) as a Function of Concentration.” pp. 1017–1021, 1934.
- [25] N. Ariel, “Integrated Thin Film Batteries on Silicon,” Massachusetts Institute of Technology, 2005.
- [26] K. Xu, “Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries.,” *Chemical reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4303–417, Oct. 2004.
- [27] M. Armand and J.-M. Tarascon, “Building better batteries.,” *Nature*, vol. 451, no. 7179, pp. 652–7, Feb. 2008.
- [28] D. Linden and T. B. Reddy, *Hanbook of Baterries*, Third Edit. McGraw-Hill, 2002.
- [29] N. J. Dudney, “Solid-state thin-film rechargeable batteries,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 116, no. 3, pp. 245–249, Feb. 2005.
- [30] R. Boyer, G. Welsch, and E. W. Collings, *Materials Properties Handbook : Titanium Alloys*. ASM International, 1994.

- [31] M. F. Pillis, “Caracterização de Filmes de Nitreto de Titânio Obtidos por MOCVD.” São Paulo, Brasil.
- [32] J. P. Carmo, R. P. Rocha, a. F. Silva, L. M. Goncalves, and J. H. Correia, “A thin-film rechargeable battery for integration in stand-alone microsystems,” *Procedia Chemistry*, vol. 1, no. 1, pp. 453–456, Sep. 2009.
- [33] “Accuratus | Engineered Advanced Technical Ceramic Components | Ceramic Materials.” [Online]. Available: <http://accuratus.com/>. [Accessed: 20-Jun-2012].
- [34] C. P. Tan and H. G. Craighead, “Surface Engineering and Patterning Using Parylene for Biological Applications,” *Materials*, vol. 3, no. 3, pp. 1803–1832, Mar. 2010.
- [35] J. B. Fortin and T.-M. Lu, *Chemical Vapor Deposition Polymerization: The Growth and Properties of parylene thin films*. Norwell, Massachussets: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [36] “SCS Parylene Coatings.” [Online]. Available: [http://scscoatings.com/parylene\\_knowledge/parylene](http://scscoatings.com/parylene_knowledge/parylene). [Accessed: 02-Oct-201AD].
- [37] J. a. DeFranco, B. S. Schmidt, M. Lipson, and G. G. Malliaras, “Photolithographic patterning of organic electronic materials,” *Organic Electronics*, vol. 7, no. 1, pp. 22–28, Feb. 2006.
- [38] H. Noh, K. Moon, A. Cannon, P. J. Hesketh, and C. P. Wong, “Wafer bonding using microwave heating of parylene intermediate layers,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 14, no. 4, pp. 625–631, Apr. 2004.
- [39] D. M. Mattox, *Handbook Of Physical Vapor Deposition ( PVD ) Processing - Film Formation , Adhesion , Surface Preparation and Contamination Control by*. New Jersey: Noyes Publications, 1998.
- [40] P. M. Martin, *Handbook of Depositions Tecnologies for film and coating*, Second Edi. Burlington: Elsevier Inc., 2005.
- [41] L. M. Gonçalves, “Microsistema Termoeléctrico Baseado em Teluretos de Bismuto e Antimónio,” Universidade do Minho, 2004.
- [42] “ETA Film Technology inc.” [Online]. Available: [http://www.etafilm.com.tw/PVD\\_Thermal\\_Evaporation\\_Deposition.html](http://www.etafilm.com.tw/PVD_Thermal_Evaporation_Deposition.html). [Accessed: 20-Aug-2012].
- [43] B. T. Wong and M. P. Mengüç, *Thermal Transport for Applications in Micro/Nanomachining*. Springer, 2008, p. 243.
- [44] J. H. Correia and J. P. Carmo, *Introdução as Microtecnologias no Silício*. Lisboa: LIDEL, 2010.

- [45] A. Eishabini and F. D. Barlow, *Thin Film Technology Handbook*. McGraw-Hill, 1997, p. 640.
- [46] “Physics of Thin Films - Sputter Deposition Techniques.” [Online]. Available: <http://www.uccs.edu/~tchrste/courses/PHYS549/549lectures/sputtertech.html>. [Accessed: 28-Aug-2012].
- [47] “Sputtering Technology.” [Online]. Available: <http://www.angstromsciences.com/technology/sputtering-technology/>. [Accessed: 28-Aug-2012].
- [48] M. P. Gutiérrez, H. Li, and J. Patton, “Thin Film Surface Resistivity,” *Methods in Materials Engineering*, pp. 0–24, 2002.
- [49] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. Toronto: John Wiley & Sons Inc., 1969.
- [50] “MatWeb - Material Property Data.” [Online]. Available: [www.matweb.com/](http://www.matweb.com/). [Accessed: 14-Feb-2011].

## 8. ANEXOS

Anexo A - Tabela Periódica [16].

**PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS**

GROUPS PERIODS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18			
1	IA 1 H 1.0079																	VIIIA 2 He 4.00260			
2		IIA 3 Li 6.941 4 Be 9.01218																VIIIA 9 Ne 20.179			
3			IIIB 11 Na 22.98976										IIIA 5 B 10.81 13 Al 26.9815	IVA 6 C 12.011 14 Si 28.0855	VA 7 N 14.0067 15 P 30.9738	VIA 8 O 15.9994 16 S 32.0658	VIIA 9 F 18.9984 17 Cl 35.453	VIIIA 10 Ar 39.948			
4				IIIB 19 K 39.0983 20 Ca 40.08	IIIB 21 Sc 44.9559 22 Ti 47.88	IVB 23 V 50.9415 24 Cr 51.9961	VIB 25 Mn 54.9380 26 Fe 55.847	VIB 27 Co 58.9332 28 Ni 58.69	VIB 29 Cu 63.546 30 Zn 65.39	VIB 31 Ga 69.72 32 Ge 72.59	VIB 33 As 74.9216 34 Se 78.96	VIB 35 Br 79.904 36 Kr 83.80	VIB 37 Rb 85.4678 38 Sr 87.62	VIB 39 Y 88.9059 40 Zr 91.224	VIB 41 Nb 92.9064 42 Mo 95.94	VIB 43 Tc [98] 44 Ru 101.07	VIB 45 Rh 102.906 46 Pd 106.42	VIB 47 Ag 107.868 48 Cd 112.41	VIB 49 In 114.82 50 Sn 118.71	VIB 51 Sb 121.75 52 Te 127.60	VIB 53 I 126.905 54 Xe 131.29
5																					
6																					
7																					
6	Lanthanide Series (RARE EARTH) 57 La 138.906 58 Ce 140.12 59 Pr 140.908 60 Nd 144.24 61 Pm (145) 62 Sm 150.36 63 Eu 151.96 64 Gd 157.25 65 Tb 158.925 66 Dy 162.50 67 Ho 164.930 68 Er 167.26 69 Tm 168.934 70 Yb 173.04 71 Lu 174.967																				
7	Actinide Series (RARE EARTH) 89 Ac 227.028 90 Th 232.038 91 Pa 231.036 92 U 238.029 93 Np 237.048 94 Pu 244 95 Am 243 96 Cm 247 97 Bk 247 98 Cf 251 99 Es 252 100 Fm 257 101 Md 258 102 No 259 103 Lr 260																				

TRANSITION ELEMENTS

Anexo B – Estudo sobre o coeficiente de expansão térmica de alguns materiais constituintes das baterias de lítio em filme fino.

Símbolo Químico	Nome do material	Unidades de medida	Coeficiente	Temperatura (°C)
Al	Aluminum	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	27,4	20-500
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (96 %)	Aluminum oxide	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	7,4	25-400
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99,5 %)	Aluminum oxide	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	7,6	25-400
Kapton	Kapton	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	12	
Kapton (20°C)	Kapton	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	20	20
Kapton (100°C)	Kapton	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	32	100
Kapton (250°C)	Kapton	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	40	250
Li	Lithium	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	56	20-100
LiCoO <sub>2</sub>	Lithium cobalt	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	-	-
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Lithium phosphate	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	-	-
LiPON	lithium phosphorous oxynitride	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	-	-
Pt	Platinum	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	9,1	20
Si (20°C)	Silicon	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	2,49	20
Si (527°C)	Silicon	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	4,15	527
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Silicon nitride	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	2,8	20
SiO <sub>2</sub> (Fused silica)	Fused silica (noncrustalline glass form) of silicon dioxide	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	0,55	-
SiO <sub>2</sub> (Quartz) (20°C)	Silicon dioxide (quartz)	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	8,1	20
SiO <sub>2</sub> (Quartz) (20-500°C)	Silicon dioxide (quartz)	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	18,9	20-500
Ti (20-100°C)	Titanium	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	8,9	20-100
Ti (1000°C)	Titanium	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	10,1	1000
TiN	Titanium nitride	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	22	-

Anexo C – Estudo sobre os coeficientes de expansão térmica da alumina [50].

Coeficientes de Expansão térmica				
Tipo	Espessura	Unidades de medida	Coeficiente Temperatura (°C)	
Alumina, 99.9%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	10 <sup>-6</sup> /°C	5,50	25
			7,10	127
			7,50	227
			7,90	327
			8,50	527
			9,10	727
Alumina, 98%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	10 <sup>-6</sup> /°C	8,10	[20-1000]
Alumina, 96%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	10 <sup>-6</sup> /°C	6,40	[20-300]
			7,60	[20-700]
			8,00	[20-1000]
Alumina, alpha Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 99.5%	-	10 <sup>-6</sup> /°C	7,60	[20-400]
			8,20	[25-1000]
Alumina, alpha Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 96%	-	10 <sup>-6</sup> /°C	7,40	[25-400]
			8,20	[25-1000]
99.5% Alumina, thin film substrate	-	10 <sup>-6</sup> /°C	6,70	25
			7,50	300
			8,00	600
			8,30	1000
99.6% Alumina, thin-film substrate	-	10 <sup>-6</sup> /°C	6,70	20
			7,50	250
			8,00	500
			8,30	1000
<b>MarkeTech AO</b> 95 Aluminum Oxide Ceramic Substrate, 95% Purity	0.12-0.60 in	10 <sup>-6</sup> /°C	<=7,70	20
<b>MarkeTech AO</b> 98 Aluminum Oxide Ceramic Substrate, 98% Purity	0.12-0.60 in	10 <sup>-6</sup> /°C	<=7,70	20
<b>MarkeTech</b> Sapphire (Aluminum Oxide - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Single Crystal	-	10 <sup>-6</sup> /°C	6,67	50
			8,40	[20-1000]
			9,03	[20-1000]

<b>MarkeTech</b> Aluminum Oxide Ceramic - Alumina 96%	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	7,50	20
<b>MarkeTech</b> Aluminum Oxide Ceramic - Alumina 97.5%	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	7,60	20
<b>MarkeTech</b> Aluminum Oxide Ceramic - Alumina 98%	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	7,70	20
<b>MarkeTech</b> Aluminum Oxide Ceramic - Alumina 99.5%	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	7,80	20
<b>CoorsTek AD-85</b> Alumina (nom. 85% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	7,20	[25-1000]
<b>CoorsTek AD-90</b> Alumina (nom. 90% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	8,10	[25-1000]
<b>CoorsTek AD-94</b> Alumina (nom. 94% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	8,20	[25-1000]
<b>CoorsTek AD-96</b> Alumina (nom. 96% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	8,20	[25-1000]
<b>CoorsTek FG-995</b> Alumina (nom. 98,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	8,20	[25-1000]
<b>CoorsTek AD-995</b> Alumina (nom. 99,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	8,20	[25-1000]
<b>CoorsTek AD-995</b> Alumina (nom. 99,8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	8,20	[25-1000]
<b>CoorsTek PlasmaPure™</b> Alumina (nom. 99.8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	8,20	[25-1000]

<b>Anderman Ceramics EA998</b> Sintered Alumina, 99.8%	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	8,00	[25-1000]
<b>Anderman Ceramics EA96</b> Sintered Alumina, 96%	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	7,50	[25-1000]
<b>Anderman Ceramics EA999</b> Sintered Alumina, 99.9%	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	8,50	-
<b>Anderman Ceramics EA995</b> Sintered Alumina, 99.5%	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	8,60	-
<b>Anderman Ceramics EA95</b> Sintered Alumina, 95%	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	8,70	-
<b>CeramTec 771</b> 94% Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	6,00	[20-300]
			7,20	[20-700]
			7,40	[20-1000]
<b>CeramTec B 601</b> Alumina, 98.5%	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	7,30	[20-400]
			8,70	[20-1000]
<b>CeramTec B 40</b> Alumina, 99.1%	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	7,20	[20-400]
			8,70	[20-1000]
<b>CeramTec V 679</b> Alumina, 99.7%	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	7,50	[20-400]
			8,50	[20-1000]
<b>CeramTec AT 79</b> Alumina, 99.6%	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	7,50	[20-100]
<b>CeramTec RK 87</b> Alumina, 99.8%	-	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	7,50	[20-400]
			8,50	[20-1000]



Anexo D – Artigos publicados

J. F. Ribeiro, Rui Sousa, J. A. Sousa, B. M. Pereira, M. F. Silva, L. M. Goncalves, M. M. Silva and J. H. Correia, “Rechargeable lithium film batteries – encapsulation and protection”, Eurosensors 2012, Kraków, Poland, September 9-12 2012.

J. F. Ribeiro, Rui Sousa, J. A. Sousa, B. M. Pereira, M. F. Silva, L. M. Goncalves, M. M. Silva and J. H. Correia, “Rechargeable lithium film batteries – encapsulation and protection”, Procedia Engineering, accepted for publication in November 2012.

Proc. Eurosensors XXVI, September 9-12, 2012, Kraków, Poland

## Rechargeable Lithium Film Batteries – Encapsulation and Protection

J. F. Ribeiro<sup>a</sup>, Rui Sousa<sup>a</sup>, J. A. Sousa<sup>b</sup>, B. M. Pereira<sup>b</sup>, M. F. Silva<sup>a</sup>,  
L. M. Goncalves<sup>a</sup>, M. M. Silva<sup>c</sup>, J. H. Correia<sup>a</sup> \*

<sup>a</sup>*Algoritmi Centre, University of Minho, Guimarães, Portugal*

<sup>b</sup>*Electronics Department, University of Minho, Braga, Portugal*

<sup>c</sup>*Chemistry Centre, University of Minho, Braga, Portugal*

---

### Abstract

Rechargeable solid-state lithium batteries were developed before [1] by physical vapour deposition (PVD). These batteries are fabricated with lithium-cobalt oxide (LiCoO<sub>2</sub>), lithium-phosphorus oxynitride (LiPON) and lithium (Li), respectively for cathode, electrolyte and anode. The LiCoO<sub>2</sub> and LiPON were deposited by RF sputtering and the metallic Li by thermal evaporation. The chosen material for current collectors was titanium (deposited by e-beam technique) to prevent chemical reactions in contact with lithium and provide good electrical conductivity.

In this work, the protection of lithium films from oxidation and delithiation is presented. Ti, LiPON, LiPO and layered films combining these materials were compared as protection for lithium. Titanium and LiPO films show good results and potential to be used as short-term protective materials in lithium batteries.

© 2012 Published by Elsevier Ltd.

Lithium batteries; Thin-films; Protection

---

### 1. Introduction

It's undeniable the fact that batteries are systems with the highest number of applications known up to know. Despite the developments made by the microelectronic industry, the battery technology didn't accompany these breakthroughs [2]. The increasing demand for even small stand-alone microsystems with integrated energy source (*e. g.* solar cells), led to the exponential interest in solid-state rechargeable

---

\* Corresponding author. Tel.: +351253510190; fax: +351253510189.

E-mail address: [jribeiro@dei.uminho.pt](mailto:jribeiro@dei.uminho.pt).

lithium batteries [3, 4, 5]. This battery technology [1] provides more energy density than conventional batteries (see Figure 1 (a)) and some safety issues like leaking or explosion are prevented since all materials are solid [6]. An artwork of battery is shown in Figure 1 (b).

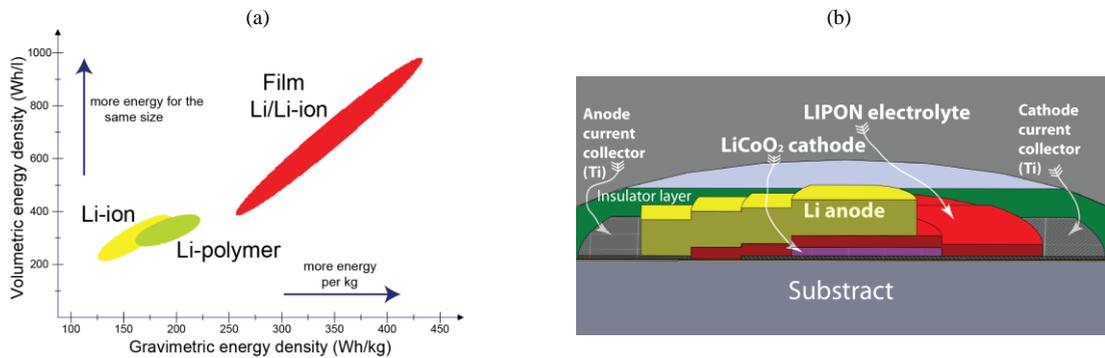


Fig. 1. (a) battery capacity compared for different technologies; (b) design of film battery with materials indication (not on scale for better visualization)

However, lithium is a very reactive element, and encapsulation of these batteries in microelectronic circuits is a major problem. The choice of the protection material depends on some constraints: The deposition process should not react with lithium; should offer protection to atmosphere and avoid delithiation. Some techniques were proved to provide effective protection, being parylene the most common material [7]. However, this process is not compatible with microfabrication techniques, and a separated fabrication process must be used. Moreover, sample must be always contained in inert atmosphere prior protection. The methods described in this work allow the manipulation of lithium films for a few hours at air, thus allowing sample transfer for a long-term encapsulation.

## 2. Results and Discussion

Protective films tests were conducted with Al/Ti contacts (300 nm Al / 300 nm Ti, by e-beam), deposited prior the evaporated lithium film (3  $\mu\text{m}$  thickness) on glass substrate. Several of these samples were prepared for evaluation of different protection materials (Figure 2 (a)).

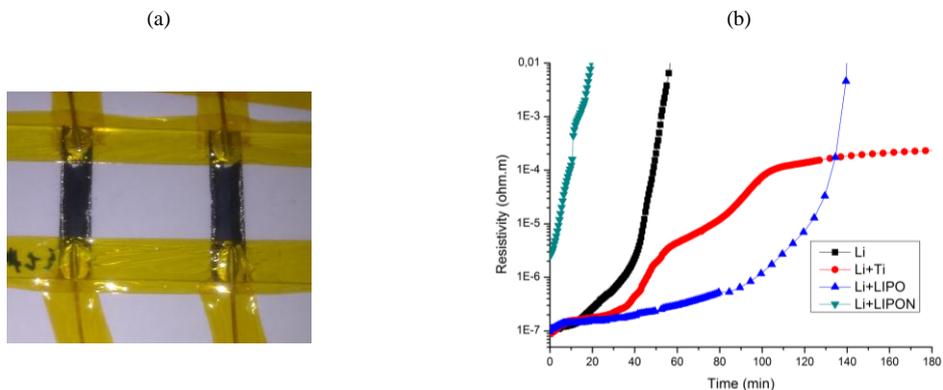


Fig. 2. (a) sample preparation for thermal evaporation of lithium and resistivity measurements; (b) shows resistivity of lithium measured after atmosphere contact and comparing different protective single layers

The film oxidation (without protection) was evaluated considering the resistivity change of lithium film when in contact with air. Other samples were covered with protection materials, and resistivity change when in contact with air was also evaluated. The protective layers tested were: 300 nm Ti; 300 nm LiPO; 300 nm LiPON; 3 successive layers of 100 nm Ti; 6 alternate layers of 50 nm LiPO and 50 nm Ti, all deposited on top of lithium without vacuum break. Figure 2 (b) shows the first four tests with and without deposition of a single thin-film on the lithium and the results show that LiPON react with lithium during deposition, so it can't be used for protection. The Ti and LiPO films show good results for protective materials and LiPO is the best for the first two hours and titanium for long-term protection. A multilayer protection was also investigated and in Figure 3 (a) and (b) is visible that the results are very similar to a single layer of Ti.

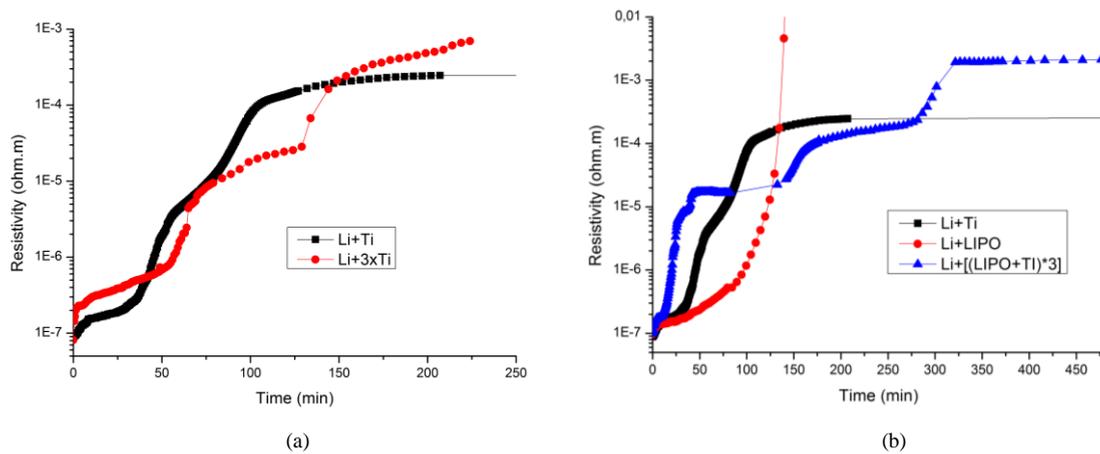


Fig. 3. (a) resistivity of lithium after atmosphere contact and comparing a thick protective layer of titanium with a three thin layers of titanium deposited consecutively and prefacing the same thickness of first; (b) resistivity of lithium after atmosphere contact comparing different protective layers

### 3. Conclusions

The oxidation of lithium is a major problem in lithium batteries. Rechargeable solid-state lithium batteries were developed before [1] by PVD. The  $\text{LiCoO}_2$  cathode and the LiPON electrolyte were deposited by RF sputtering and the metallic lithium anode by thermal evaporation. This paper presented short-term protective materials for lithium, allowing the contact with air for one hour without a major resistivity change. Ti, LiPO, LiPON and multilayers of these materials were investigated. LiPO and Ti single films have the best results, LiPO for first two hours and Ti for longer periods.

### Acknowledgements

This work was financial supported by FCT funds with the project PTDC/EEAELC/114713/2009 and with first author scholarship SFRH/BD/78217/2011.

## References

- [1] L. M. Gonçalves, *et al.*. Integrated solid-state film lithium battery. *Procedia Engineering* 2010;**5**:778-81.
- [2] M. Armand, J. M. Tarascon. Building better batteries. *Nature* 2008;**451**:652-7.
- [3] J. P. Carmo, L. M. Gonçalves, J. H. Correia. Thermoelectric microconverter for energy harvesting systems. *IEEE Trans. Ind. Electron.* 2010;**57**:861-7.
- [4] B. Fleutot, *et al.*. Characterization of all-solid-state Li/LiPONB/TiOS microbatteries produced at the pilot scale. *J. Power Sources* 2011;**196**:10289-96.
- [5] Thierry Djenizian, Ilie Hanzu, Philippe Knauth. Nanostructured negative electrodes based on titania for Li-ion microbatteries. *J. Mater. Chem.* 2011;**21**:9925-37.
- [6] Perrine Ribière, *et al.*. Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry. *Energy Environ. Sci.* 2012;**5**:5271-80.
- [7] N. J. Dudney. Solid-state thin-film rechargeable batteries. *Materials Science and Eng.: B* 2005;**116**:245-9.

# Rechargeable Lithium Film Batteries - Encapsulation and Protection

J. F. Ribeiro<sup>1</sup>, Rui Sousa<sup>1</sup>, J. A. Sousa<sup>2</sup>, B. M. Pereira<sup>2</sup>, M. F. Silva<sup>1</sup>, L. M. Goncalves<sup>1</sup>,  
M. M. Silva<sup>3</sup>, J. H. Correia<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Algoritmi Centre, University of Minho, Guimarães, Portugal*

<sup>2</sup>*Electronics Department, University of Minho, Braga, Portugal*

<sup>3</sup>*Chemistry Centre, University of Minho, Braga, Portugal*

## Summary

Rechargeable solid-state lithium batteries were developed before [1] by physical vapour deposition. These batteries are fabricated with lithium-cobalt oxide (LiCoO<sub>2</sub>), lithium-phosphorus oxynitride (LiPON) and lithium (Li), respectively for cathode, electrolyte and anode. The LiCoO<sub>2</sub> and LiPON were deposited by RF sputtering and the metallic Li by thermal evaporation. The chosen material for current collectors was titanium (deposited by e-beam technique) to prevent chemical reactions in contact with lithium and provide good electrical conductivity.

In this work, the protection of lithium films from oxidation and delithiation is presented. Ti, LiPON, LiPO and layered films combining these materials were compared as protection for lithium. Titanium and LiPO films show good results and potential to be used as short-term protective materials in lithium batteries.

## Motivation and results

It's undeniable the fact that batteries are systems with the highest number of applications known up to know. Despite the developments made by the microelectronic industry, the battery technology didn't accompany these breakthroughs [2]. The increasing demand for even small stand-alone microsystems with integrated energy source, led to the exponential interest in solid-state rechargeable lithium batteries [3, 4]. This battery technology [1] provides more energy density than conventional batteries (see Figure 1) and some safety issues like leaking or explosion are prevent since all materials are solid. An artwork of battery is show in Figure 2. However, lithium is a very reactive element, and encapsulation of these batteries in microelectronic circuits is a major problem. The choice of the protection material depends on some constraints: The deposition process should not react with lithium; should offer protection to atmosphere and avoid delithiation. Some techniques were proved to provide effective protection, being parylene the most common material [5]. However, this process is not compatible with microfabrication techniques, and a separated fabrication process must be used. Moreover, sample must be always contained in protective atmosphere prior protection. The methods described in this work allow the manipulation of lithium films for a few hours at air, thus allowing sample transfer for a long-term encapsulation.

Al/Ti contacts (300 nm Al / 300 nm Ti, by e-beam) were deposited prior the evaporated lithium film (3 μm thickness) on glass substrate. Several of these samples were prepared for evaluation of different protection materials (Figure 3). The film oxidation (without protection) was evaluated considering the resistivity change of lithium film when in contact with air. Other samples were covered with protection materials, and resistivity change when in contact with air was also evaluated. The protective layers tested were: 300 nm Ti; 300 nm LiPO; 300 nm LiPON; 3 successive layers of 100 nm Ti; 6 alternate layers of 50 nm LiPO and 50 nm Ti, all deposited on top of lithium without vacuum break. Figures 4 to 6 shows the resistivity measurement of Li film with and without the protective layers. LiPO is the best for the first two hours and titanium for long-term protection. The intercalation of six thin layers of LiPO and Ti presented similar results to single Ti layer.

## Acknowledgements

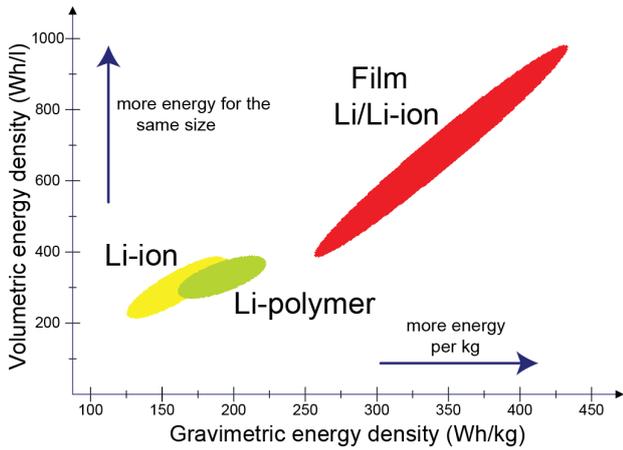
This work was financial supported by FCT funds with the project PTDC/EEAELC/114713/2009 and with first author scholarship SFRH/BD/78217/2011.

## References

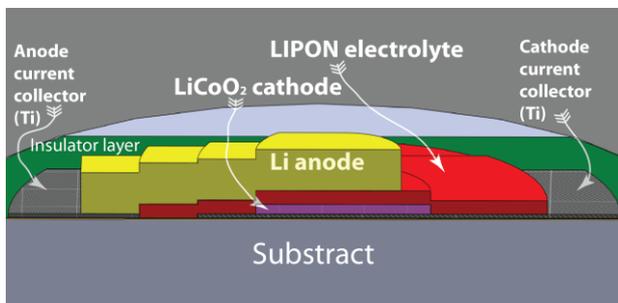
- [1] L. M. Goncalves, *et al.*, "Integrated solid-state film lithium battery", *Procedia Engineering*, 5 (2010) 778-781.
- [2] M. Armand and J. M. Tarascon, "Building better batteries", *Nature*, 451 (2008) 652-657.
- [3] J. P. Carmo, L. M. Goncalves, and J. H. Correia, "Thermoelectric microconverter for energy harvesting systems", *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 57 (2010) 861-867.
- [4] B. Fleutot, *et al.*, "Characterization of all-solid-state Li/LiPONB/TiOS microbatteries produced at the pilot scale", *J. Power Sources*, 196 (2011) 10289.
- [5] N. J. Dudney, "Solid-state thin-film rechargeable batteries", *Materials Science and Eng.: B*, 116 (2005), 245-249.

**Word count:** 499

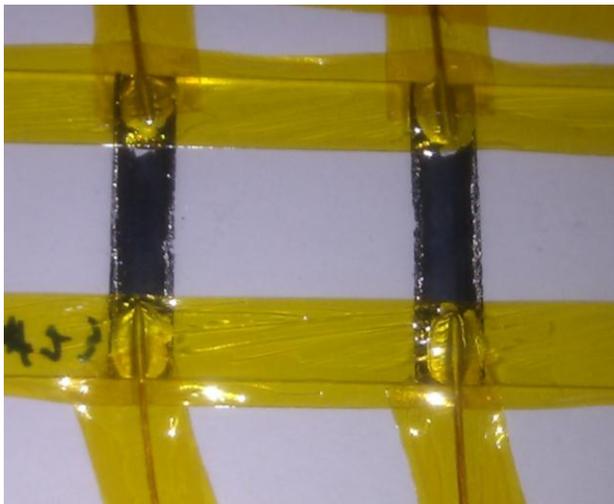
**Corresponding author:** J. F. Ribeiro, DEI, University of Minho, 4800-058 Guimarães, Portugal, [jribeiro@dei.uminho.pt](mailto:jribeiro@dei.uminho.pt), Tel +351 253510190, Fax +351 253510189.



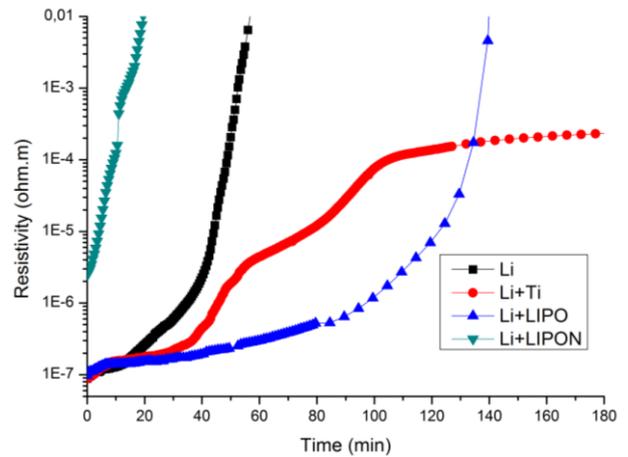
**Fig. 1:** Battery capacity compared for different technologies.



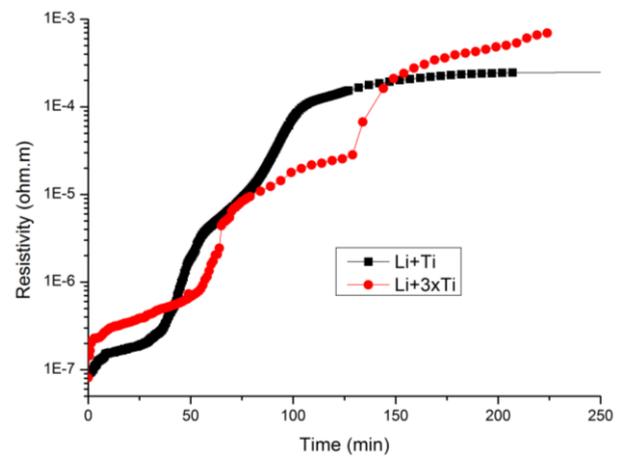
**Fig. 2:** Design of film battery with materials indication (not on scale for better visualization).



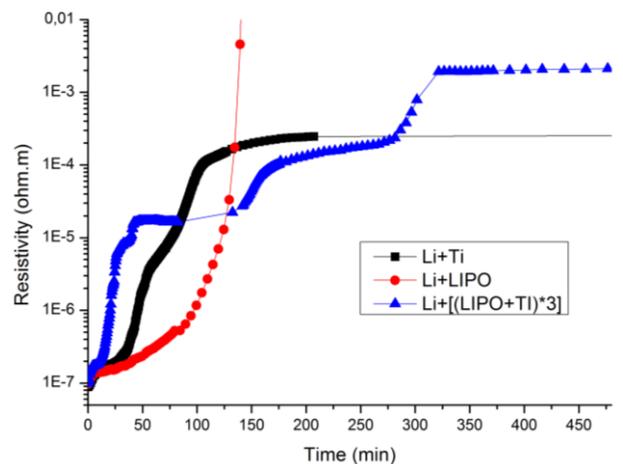
**Fig 3:** Sample preparation for thermal evaporation of lithium and resistivity measurements.



**Fig. 4:** Resistivity of lithium measured after atmosphere contact and comparing different protective layers.



**Fig. 5:** Resistivity of lithium after atmosphere contact and comparing a thick protective layer of titanium with a three thin layers of titanium deposited consecutively and prefacing the same thickness of first.



**Fig 6:** Resistivity of lithium after atmosphere contact comparing different protective layers.